PHARMA 1

ABRÉGÉS

Chimie analytique

Chimie des solutions

M. Beljean-Leymarie
J.-P. Dubost
M. Galliot-Guilley

- L'essentiel du cours
- 150 exercices corrigés



MASSON

Chimie analytique

Chimie des solutions

M. Beljean-Leymarie

Professeur de chimie analytique
à l'U.F.R. des Sciences pharmaceutiques de Caen

J.-P. Dubost

Professeur de chimie analytique
à l' U.F.R des Sciences pharmaceutiques de Bordeaux

M. Galliot-Guilley

Professeur de chimie analytique
à la faculté de pharmacie Paris-V

MASSON



Maquette intérieure : Pascal Plottier

ISBN : 2-294-01290-9
EAN : 978-2-294-01290-7

ELSEVIER MASSON S.A.S. – 62, rue Camille Desmoulins – 92442 Issy-les-Moulineaux Cedex

Table des matières

Généralités sur les réactions en solution 1

Objectifs

- Connaître les phénomènes mis en jeu lors de la mise en solution d'un produit.
- Savoir comment exprimer une quantité et une teneur.
- Savoir définir électrolyte fort et électrolyte faible.
- Savoir calculer la force ionique d'une solution et les coefficients d'activités des ions présents dans cette solution.
- Faire la différence entre la concentration analytique d'un produit et sa concentration à l'équilibre.
- Savoir établir une constante d'équilibre.

I. Solutions

A. Définitions

Une **solution** est définie comme un **mélange homogène** d'espèces chimiques différentes constitué par un solvant liquide en grande quantité et un ou plusieurs composés appelés **solutés, dissous** en petites quantités.
À la différence d'une solution, une **suspension** se définit comme un **mélange hétérogène** d'espèces chimiques différentes constitué par un solvant liquide en grande quantité et un ou plusieurs composés appelés **solutés, non dissous**.
Lorsque la solution est analysée, les solutés portent souvent le nom d'**analytes**.

B. Phénomènes mis en jeu lors de la mise en solution

Lorsque des molécules d'un soluté AB sont mises en présence d'un solvant S et s'y dissolvent, trois choses peuvent se produire : solvatation, ionisation et dissociation ionique.

1. Solvatation

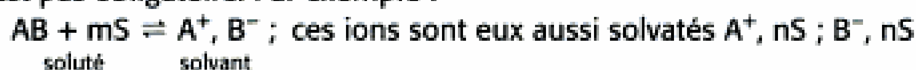
Il s'agit d'un **phénomène « obligatoire »** qui aboutit à la dissolution par formation de liaisons entre molécules de soluté et molécules de solvant (d'où le nom de solvatation). Il s'agit de liaisons plus ou moins faibles. Par exemple : si on dissout de l'éthanol dans l'eau, il n'y a pas de modification fondamentale de la structure de la molécule d'éthanol ; toutes les molécules d'éthanol sont entourées de molécules d'eau, et il reste des molécules d'eau non liées. Lorsque le solvant est l'eau, le phénomène porte le nom **d'hydratation.**

La solvatation est le seul phénomène obligatoire mais n'est pas le seul possible.

■ Si les proportions sont inversées, l'eau devient le soluté, l'éthanol devient le solvant. Les molécules d'eau sont entourées de molécules d'éthanol. Il reste des molécules d'éthanol non liées. Lorsque l'éthanol est dissous dans l'eau, on devrait écrire en toute rigueur CH_3CH_2OH, nH_2O. Il est habituel de ne pas noter le solvant de solvatation afin de ne pas alourdir l'écriture.

2. Ionisation

L'ionisation est un phénomène observable lors de la mise en solution, lorsque le **solvant modifie la structure du soluté** et engendre l'apparition d'une polarité voire la coupure de liaison covalente. Ce phénomène n'est pas obligatoire. Par exemple :



$$\underset{\text{soluté}}{AB} + \underset{\text{solvant}}{mS} \rightleftharpoons A^+, B^- \text{ ; ces ions sont eux aussi solvatés } A^+, nS \text{ ; } B^-, nS$$

La liaison intramoléculaire est rompue. (A^+, B^-) forme une **paire d'ions.** Cette réaction d'ionisation porte le nom de **solvolyse**.

3. Dissociation ionique

Dans certains solvants, les ions A^+ et B^- solvatés sont séparés : il y a dissociation :



$$(A^+, B^-) \underset{K_D}{\rightleftharpoons} A^+ + B^- \text{ ; } K_D \text{ est la constante de dissociation ionique}$$

L'importance de la dissociation ionique est fonction du **pouvoir dissociant du solvant**, ce pouvoir pouvant être caractérisé par la constante diélectrique ε. Plus la constante diélectrique ε est grande, plus elle empêche les interactions électrostatiques entre ions de charge opposée. Les solvants peuvent donc être classés en solvants :

- dissociants ($\varepsilon > 40$, la dissociation ionique y est partielle ou totale) : $\varepsilon = 80$ pour H_2O ;
- non dissociants ($\varepsilon < 15$, la dissociation ionique y est nulle : $CHCl_3$, CH_3COOH.

▸ En résumé

- **Dans un solvant dissociant comme l'eau** : l'éthanol est une molécule non ionisée. En revanche, si on prend le cas d'une molécule ionisable AB :
  - si la molécule AB (comme par exemple CH_3COOH) est **partiellement** ionisable :



$$AB + nH_2O \rightleftharpoons A^+, H_2O + B^-, H_2O$$



$$CH_3COOH + nH_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-, H_2O$$

  - si la molécule AB (comme par exemple NaCl) est **totalement** ionisable :



$$AB + nH_2O \rightarrow A^+, H_2O + B^-, H_2O$$



$$NaCl + nH_2O \rightarrow Na^+, H_2O + Cl^-, H_2O$$

- Tandis que dans un **solvant peu dissociant :**



$$AB + S \rightleftharpoons (A_S^+, B_S^-) \rightleftharpoons A_S^+ + B_S^-$$

L'étude des réactions chimiques en solution se ramène à celle des équilibres qui s'y produisent. Cette notion est une **notion quantitative**.
Pour exprimer quantitativement ces équilibres, il faut savoir exprimer les concentrations des différentes espèces en solution, à l'équilibre. L'expression des concentrations repose sur l'expression des quantités et des volumes.

II. Aspect quantitatif

A. Expressions des quantités

Une quantité de substance peut s'exprimer soit :
- *en masse* : par exemple 32 g d'oxygène ;
- *en volume* : *(pour un gaz ou un liquide pur)* par exemple 22,4 litres d'oxygène sous les conditions normales de température et de pression ;
- *en unité de matière* : par exemple 1 mole d'oxygène
  Rappel : 1 molécule-gramme (1 mole) = **N** molécules vraies où **N** est le nombre d'Avogadro = $\mathbf{6{,}023 \cdot 10^{23}}$. Les sous-multiples le plus souvent utilisés sont : la millimole (mmol.) = 10^{-3} mole, la micromole (µmol.) = 10^{-6} mole.
  La masse molaire MM est la masse d'une molécule-gramme (mole) et non d'une molécule. Elle est aussi parfois notée PM (pour poids moléculaire).
- *en équivalents* :
  – équivalent acide : nombre de moles d'acide capable de libérer en solution une mole d'ion H_3O^+
  1 équivalent acide = 1 mole de HCl
  = 0,5 mole de H_2SO_4 (diacide fort)
  = 1 mole de CH_3COOH
  – équivalent base : nombre de moles de base capable de fixer en solution une mole d'ion H_3O^+
  1 équivalent base = 1 mole de NaOH
  = 0,5 mole de $Ba(OH)_2$
  – équivalent Redox : quantité d'oxydant ou de réducteur mettant en jeu une mole d'électrons : $I_2 + 2\ e^-\ 2I^-$
  1 équivalent Redox = 1 mole d'iodure = 0,5 mole d'Iode I_2

B. Expression de la teneur d'une solution

La teneur en soluté X est la quantité de ce soluté X rapportée à une quantité donnée de solution, prise comme référence.

1. Teneur massique

La teneur est dite massique lorsque la quantité de solution, prise comme référence, est exprimée en masse.
Selon l'expression des quantités de X, la teneur porte des noms différents :
- teneur en grammes par kg : **titre** ($\mathbf{g \cdot kg^{-1}}$)[1]

1. Le titre étant par définition le rapport d'une grandeur déterminée d'un constituant à la même grandeur de l'échantillon entier, c'est un nombre sans unité. Il est cependant d'usage en chimie analytique d'exprimer la quantité de constituant en grammes et la quantité d'échantillon en kilogrammes.

- teneur en grammes pour cent grammes : **teneur pour cent masse/masse** ou **pourcentage masse/masse (% m/m)**
- teneur en milligrammes par kilogramme : **partie par million : p.p.m.**
- teneur en microgrammes par kilogramme : **partie par billion : p.p.b**
- teneur en mole par kilogramme : **molalité (mole·kg^{-1})**

■ La normalité, nombre d'équivalents de X par litre de solution, est une notion qui ne doit pas être utilisée pour l'étiquettage des solutions.

■ La teneur pour cent volume/volume (% V/V) était anciennement appelé le degré. Cette ancienne appellation ne doit plus être utilisée.

2. Teneur volumique

La teneur est dite volumique lorsque la quantité de solution, prise comme référence, est exprimée en volume.
Selon l'expression des quantités de X, la teneur porte des noms différents :

- teneur en grammes pour un litre : **concentration en masse (g·L^{-1})**
- teneur en moles par litre : **concentration molaire ou molarité (mole·L^{-1}) – symbole M**
- teneur en millilitres pour cent millilitres : **teneur pour cent volume/volume** ou **pourcentage volume/volume (% v/v)**

C. Expression pratique en chimie des solutions – notion de concentration

Deux expressions sont utilisées et ne doivent surtout pas être confondues :

- notion de concentration analytique ou concentration initiale ;
- notion de concentration à l'équilibre.

La **concentration analytique C** correspond à la définition de la teneur volumique définie ci-dessus. Elle rend compte de la quantité du soluté dissous dans un volume fini de solution. Elle est directement liée à la façon de procéder : on pèse la masse de soluté correspondant au nombre de moles de soluté voulu on ajoute le volume de solvant nécessaire qsp (quantité suffisante pour). La **concentration analytique** $\mathbf{C = \frac{q}{v}}$ ou $\mathbf{q = Cv}$.

Par exemple, « dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit 1 mmol. de X et de l'eau distillée qsp » c'est-à-dire jusqu'au trait de jauge. Le volume final de la solution est exactement de 50 mL.

La concentration $C = \frac{1}{50} = 0{,}02$ M. *Cette notion rend compte d'un bilan global, sans préjuger des formes réelles dans la solution à l'équilibre.*

Les concentrations analytiques s'expriment impérativement en mole par litre, M pour molarité (mol·L^{-1}) :

- une solution *molaire* est une solution qui contient MM grammes de soluté dans un litre de solution ;
- une solution *décimolaire* 0,1 M est une solution qui contient 0,1 molécule-g de ce soluté dans un litre de solution, soit 0,1 mmol. dans 1 mL de solution ou 0,1 µmol. dans 1 µL de solution ;
- une solution *centimolaire* 10^{-2} M contient 0,01 molécule-g de ce soluté dans un litre de solution ;
- une solution *millimolaire* 10^{-3} M contient 0,001 molécule-g de ce soluté dans un litre de solution ;
- une solution *micromolaire* 10^{-6} M contient 0,000001 molécule-g de ce soluté dans un litre de solution.

III. Notion d'équilibre chimique

On se rapportera à au cours de chimie générale.
Soit, par exemple, deux composés C et D obtenus par la réaction chimique entre deux composés A et B. Si ces deux composés C et D mis en présence l'un de l'autre sont capables de donner naissance aux composés A et B, on dit que la réaction chimique est **réversible.** On montre qu'il existe entre les quatre formes un équilibre chimique que l'on note :



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

a,b,c,d sont les coefficients de stoechiométrie. Cette écriture signifie que :

- a moles de A mis en présence de b moles de B donnent naissance à c moles de C et d moles de D : $aA + bB \xrightarrow{1} cC + dD$
- c moles de C mis en présence de d moles de D forment a moles de A et b moles de B : $cC + dD \xrightarrow[2]{} aA + bB$

Il y a en présence dans la solution les formes A, B, C et D.

> ▸ Dans les deux cas, quel que soit le point de départ, il existe une situation d'équilibre pour laquelle les quatre formes sont présentes.
> À l'équilibre, la vitesse de transformation de A et B en C et D est égale à celle de transformation de C et D en A et B.

Le système n'est pas figé, mais le bilan mesurable est constant. Si, dans la solution en équilibre, on introduit une quantité supplémentaire d'un des éléments, l'équilibre est déplacé. Toutes les concentrations deviennent différentes, mais le rapport précédent $\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ reste constant. Par exemple, si on introduit une quantité supplémentaire de C, des molécules de soluté D seront consommées, des molécules de A et B vont se former, et au total le rapport redevient constant. Un nouvel équilibre s'établit plus ou moins rapidement. L'équilibre précédent a été déplacé vers la gauche dans le sens 2.
La constante K orchestre l'équilibre de la solution. Cette constante K est une constante physicochimique de première importance (*cf.* le cours de chimie générale).
La connaissance de K présente un double intérêt en chimie analytique :

- l'étude de la composition d'un mélange complexe en solution (*cf.* chimie générale) ;
- la prévision des réactions chimiques : elle est fondamentale car elle permet par exemple de choisir une réaction chimique totale, irréversible, qui se prête au dosage quantitatif. On comprend alors qu'une question majeure en analyse quantitative est de savoir pour quelle valeur de K une réaction peut être utilisable pour un dosage.

Soit par exemple la réaction $A + B \rightleftharpoons A' + B'$
A se transforme en A' et B en B'
Une réaction sera utilisable pour un dosage de A ou de B s'il est possible d'avoir en solution à l'équilibre, à la fois, + de 99 % de A' et moins de 1 % de A, et + de 99 % de B' et moins de 1 % de B.

$$K = \frac{[A'][B']}{[A][B]}.\ \text{Or}\ \frac{[A']}{[A]} > \frac{\frac{99}{100}[A_T]}{\frac{1}{100}[A_T]}\ \text{et}\ \frac{[B']}{[B]} > \frac{\frac{99}{100}[B_T]}{\frac{1}{100}[B_T]}$$

$$\frac{[A'][B']}{[A][B]} > 99.99.\ \text{Donc, } K > 99^2$$

▸ En pratique, cette réaction sera considérée comme totale si $K > 10^4$.

IV. Les solutions aqueuses

A. L'eau considérée comme solvant

Rappel : H_2O est en équilibre chimique avec les ions H_3O^+ et OH^-



$$2\,H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ion hydronium}}{H_3O^+} + \underset{\text{ion hydroxyde}}{OH^-}$$

C'est-à-dire $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$

Et à l'inverse $2\,H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$

Autoprotolyse de l'eau $[H_3O^+] = [OH^-]$

Que l'on introduise des H_3O^+, des OH^- ou rien, l'équilibre chimique existe

d'après la loi d'action de masse $\dfrac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = K$

H_2O étant le solvant sa concentration est fixe donc $[H_3O^+]\,[OH^-] = K_e$:
K_e est la **constante autoprotolyse** (produit ionique) de l'eau. Elle est égale à **10^{-14} à + 25 °C**.
En conséquence, dans l'eau pure à 25 °C :

$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_e} = 10^{-7}$ M. La solution est dite **neutre**.
La solution est dite acide si $[H_3O^+] > 10^{-7}$ M ; la solution est dite basique si $[H_3O^+] < 10^{-7}$ M

B. Les solutions aqueuses d'électrolytes

Les solutés qui donnent lieu à une dissociation ionique totale ou partielle dans un solvant constituent les électrolytes. Par définition, une solution d'électrolyte est une solution qui, placée dans un circuit électrique, est traversée par le courant. Ce sont les ions chargés + ou – qui assurent le transport du courant dans la solution. La loi d'Ohm s'applique à ces solutions. Plus il y a d'ions dans la solution, plus la quantité de courant transportée est grande, plus la résistance de la solution est faible.

On fait plutôt appel à la notion inverse : la conductance $\Gamma = \dfrac{1}{R}$ donc plus la conductance est grande. On mesure la conductance d'une cellule contenant la solution d'électrolytes ; elle est liée à la **conductibilité** γ de la solution et à l'appareillage : $\Gamma = \gamma \cdot C_{ste}$ (constante liée à l'appareillage). Selon la conductibilité γ de la solution, parmi les électrolytes, on distingue :
- les **électrolytes forts** qui sont bons conducteurs de courant ;
- les **électrolytes faibles** qui sont faiblement conducteurs de courant.

1. Les électrolytes forts

Ils sont totalement dissociés :
$AB \rightarrow A^+ + B^-$; seuls **A^+** et **B^-** existent dès la dissolution
$[AB]_{eq} \approx 0$; **$[AB]_{eq}$** est négligeable devant **$[A^+]$** et **$[B^-]$**

> **Exemple :**
> Sels de métaux mono- ou divalents comme : $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$; $NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$; $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$
> **Attention** : Ceci n'exclut pas qu'ultérieurement les équilibres concernant chacun des ions apparus s'établissent.

2. Les électrolytes faibles

Ils présentent une dissociation ionique partielle que l'on chiffre à l'aide du degré de dissociation α (encore appelé coefficient de dissociation, degré d'avancement, voire coefficient d'ionisation).

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de molécules dissociées}}{\text{Nombre total de molécules dissoutes}} \;;\quad 0 < \alpha \leqslant 1$$

$\alpha = 1$ pour un électrolyte fort ; $\alpha = 0$ pour les molécules non dissociées. Intermédiaire $0 < \alpha < 1$ = électrolyte faible.

Exemple :



$AB \underset{K}{\rightleftharpoons} A^+ + B^-$

Si C_0 est la concentration analytique en AB, α est le coefficient de dissociation.

$[AB]_{eq} = C_0 - \alpha C_0$; $[A^+] = [B^-] = \alpha C_0$;

$$K = \frac{\alpha^2 C_0^2}{C_0\,(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_0 \;;\quad K\,(1-\alpha) = \alpha^2 C_0$$

K est une constante, α est donc fonction de C_0. La concentration en soluté influence la dissociation de ce soluté.

Si C_0 tend vers 0, $\alpha \to 1$ (loi de dilution d'Ostwald).

Plus la solution est diluée, plus l'électrolyte faible se dissocie. À dilution infinie, un électrolyte faible se comporte comme un électrolyte fort, il est totalement dissocié.
En solution aqueuse, les électrolytes faibles le plus couramment utilisés sont les acides organiques, les bases organiques, les sels de métaux multivalents, $HgCl_2$...

V. Les solutions aqueuses ioniques

A. Comportement idéal et comportement non idéal

Chaque ion formé lors de la dissolution des solutés est solvaté par des molécules d'eau. La molécule H_2O est polaire, elle est globalement non chargée, mais la distribution électronique dans la molécule est telle que O est plus négatif que H qui, de ce fait, est positif. L'eau est en mesure de solvater aussi bien les ions A^+ (positifs) que les ions B^- (négatifs). Les ions se trouvent isolés et le comportement des ions solvatés est donc **indépendant de leur source**.
Par exemple : Cl^- a un comportement propre, le même qu'il provienne de la mise en solution NaCl ou de HCl.
En conséquence, il faut distinguer deux cas :

- dans le cas d'une *solution très diluée*, il existe suffisamment de molécules H_2O pour entourer complètement chaque ion. Il y a solvatation complète. La concentration est faible, la distance entre un ion donné et son plus proche voisin est relativement grande. Chaque ion peut être considéré comme une entité séparée qui se comporte indépendamment des autres ions présents. On dit que le comportement est idéal ;
- à l'inverse, en *solution concentrée*, la situation change essentiellement en deux points :

– le nombre de molécules d'eau est insuffisant pour solvater complètement chaque ion. Un ion ne peut plus être complètement isolé de ses voisins,
– les ions sont plus nombreux, donc beaucoup plus près les uns des autres, et des forces d'attraction ou de répulsion s'exercent entre les ions de charges opposées ou de même charge. Le comportement individuel de chaque ion est influencé par la présence des autres. Un ion de charge donnée est entouré d'une atmosphère ionique de charge opposée et cet arrangement n'est pas permanent.
Les propriétés de ces solutions sont modifiées avec la concentration. Ces solutions sont non idéales.

▸ **En résumé** : une solution n'a un comportement idéal que si la concentration en soluté est suffisamment petite, c'est-à-dire si sa dilution est infinie.
Le degré de non idéalité augmente quand la concentration augmente.

B. Notion de force ionique, d'activité et de coefficient d'activité

Un certain nombre de mesures faites sur des solutions comme les mesures électrochimiques par exemple sont affectées par le degré de non idéalité.
Les solutions se comportent comme si la concentration était moindre. Aussi utilise-t-on la **notion de concentration efficace appelée activité** et notée *a*.
L'activité est donc une grandeur de comportement qui prend en compte les interactions entre les différents constituants d'une solution. L'activité « *a* » d'un composé X est reliée à sa concentration « C » par la relation $a = \gamma C$. γ est le coefficient d'activité du composé X. γ est un terme toujours positif, au plus égal à 1.
Debye et Hückel tentèrent de prédire l'activité des solutions et montrèrent que les deux facteurs majeurs qui influençaient le coefficient d'activité étaient :
• la proximité de chaque ion avec son voisin, qui est relié avec la concentration ;
• les charges des ions : la force d'attraction entre ions doublement chargés est plus grande qu'entre les ions monochargés.
Tenant compte de ces deux facteurs, ils introduisirent la notion de **Force Ionique Totale I** de la solution définie en fonction des charges Z_i et des concentrations C_i des ions i présents dans la solution :

$$I = \frac{1}{2} \Sigma C_i Z_i^2$$

Seuls les sels solubles créent la force ionique.

Exemple :
Une solution contenant des ions A^+, B^{2+}, C^{3-}, de concentrations respectives C_A, C_B et C_C, aura pour force ionique $I = \frac{1}{2}(C_A Z_A^2 + C_B Z_B^2 + C_C Z_C^2)$
avec $Z_A = 1$; $Z_B = 2$; $Z_C = 3$; soit $I = \frac{1}{2}(C_A + 4\,C_B + 9\,C_C)$

Debye et Hückel montrèrent que le coefficient d'activité était lié à la force ionique et démontrèrent les relations semi-empiriques.

Pour $I \leqslant 0{,}02$; $\log \gamma_i = -AZ_i^2\sqrt{I}$

$0{,}02 < I \leqslant 0{,}2$; $\log \gamma_i = -\dfrac{AZi^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$

A est fonction du solvant et de la température.
A = 0,51 dans l'eau à 25 °C, habituellement arrondi à 0,5 $\left(\frac{1}{2}\right)$.

Donc :

Pour $I \leq 0{,}02$; $\gamma_i = -\dfrac{1}{2} Z_i^2 \sqrt{I}$

$0{,}02 < I \leq 0{,}2$; $\gamma_i = -\dfrac{1}{2}\dfrac{Zi^2\sqrt{I}}{(1+\sqrt{I})}$

Exemples : calculons le coefficient d'activité de l'ion K^+ dans les différents cas suivants :

– solution 10^{-2} M en KCl

$I = 0{,}5\ [(+\ 1)^2 \cdot 0{,}01 + (-\ 1)^2 \cdot 0{,}01] = 0{,}01$ M

Remarque : pour un sel formé de deux ions monovalents, la force ionique est égale à la molarité.

$I < 0{,}02$; $\log \gamma_K = -\ 0{,}5\ (+\ 1)^2\ \sqrt{0{,}01} = -\ 0{,}05$; $\gamma_K = 10^{-0{,}05} = 0{,}891$

– solution 10^{-2} M en K_2SO_4

$[K^+] = 2 \cdot 10^{-2}$ M ; $[SO_4^{2-}] = 10^{-2}$ M

$I = 0{,}5\ [(+\ 1)^2 \cdot 0{,}02 + (-\ 2)^2 \cdot 0{,}01] = 0{,}03$ M

$I < 0{,}02$; $\log \gamma_K = -\ 0{,}5\ (+\ 1)^2\ \sqrt{0{,}03} = -\ 0{,}0866$;

$\gamma_K = 10^{-0{,}0866} = 0{,}819$

– solution 10^{-4} M en KCl

$I = 10^{-4}$ M

$I < 0{,}02$; $\log \gamma_K = -\ 0{,}5\ (+1)^2\ \sqrt{0{,}0001} = -\ 0{,}005$

$\gamma_K = 10^{-0{,}005} = 0{,}989$

Remarque : pour que γ puisse être considéré comme ~ 1, il faut, pour un sel de type A^+B^-, que la concentration soit $< 10^{-4}$ M.

VI. Relations concentration analytique et concentration à l'équilibre

Il ne faut pas confondre la concentration analytique (ou concentration initiale) C_{AB} d'un soluté AB : en $mol \cdot L^{-1}$ et la concentration à l'équilibre $[AB] = [AB]_{eq}$.

Si on considère l'équilibre simple $AB \rightleftharpoons A + B$: lorsque une molécule de A apparaît, une molécule de B apparaît simultanément (une molécule de AB disparaît).

$$C_{mol \cdot L^{-1}} = [AB]_{eq} + [AB]_{disparu}\ ;\ [AB]_{disparu} = [A]_{eq} = [B]_{eq}$$

soit $C_{mol \cdot L^{-1}} = [AB]_e + [A]_e$ ou $C_{mol \cdot L^{-1}} = [AB]_e + [B]_e$

Exemple :

NaCl : si C = 1 M ; $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$;

$[NaCl]_{eq} = 0 \rightarrow [Na^+] = [Cl^-] = 1$ M

À l'équilibre, il n'y a en solution qu'une mole d'ions Na^+ par litre et une mole d'ions Cl^- par litre. La concentration en forme NaCl devient quasi nulle.

Attention : lorsque les stoechiométries des réactions sont moins simples :

- dans le cas d'équilibres successifs ; par exemple :


$H_2a + H_2O \rightleftharpoons Ha^- + H_3O^+$


$Ha^- + H_2O \rightleftharpoons a^{2-} + H_3O^+$

- H_3O^+ naît simultanément à Ha^-, et a^{2-} ne devra pas être pris en considération dans un bilan de masse. : $C_{mol \cdot L^{-1}}$ concentration analytique de $H_2a = [H_2a]_{eq} + [Ha^-]_{eq} + [a^{2-}]_{eq}$
- dans le cas d'une molécule engageant un nombre différent d'atomes ; par exemple : $X_2Y \rightleftharpoons 2\,X + Y$
  $C_{mol \cdot L^{-1}}$ concentration analytique de X_2Y
  À chaque fois qu'une mole de X_2Y se dissocie, il apparaît 2 moles de X et 1 mole de Y :
  - la concentration en Y à l'équilibre est égale à la concentration en X_2Y disparu. Soit $[Y] = [X_2Y]_{disparu}$
  - la concentration en X à l'équilibre est donc deux fois plus importante que la concentration en X_2Y disparu. Soit $[X] = 2\,[X_2Y]_{disparu}$ ou bien $[X_2Y]_{disparu} = \frac{[X]}{2}$
  - le bilan de masse peut s'écrire indifféremment :
    soit $C_{mol \cdot L^{-1}} = [X_2Y]_{eq} + [X_2Y]_{disparu}$; soit $C_{mol \cdot L^{-1}} = [X_2Y]_{eq} + [Y]$; soit $C = [X_2Y]_{eq} + \frac{[X]}{2}$
    Remarque : on retrouve bien que 2 X naissent simultanément à 1 Y ; $[X] = 2\,[Y]$.
- Exemple dans un milieu complexant : si C est la concentration molaire analytique en NH_3 d'une solution aqueuse d'ions Ag^+. Comme NH_3 peut exister en solution sous les formes NH_4^+, $AgNH_3^+$, $Ag(NH_3)_2^+$:
  $C = [NH_3]_{eq} + [NH_4^+]_{eq} + [Ag\,(NH_3)^+]_{eq} + 2\,[Ag(NH_3)_2^+]_{eq}$

VII. Quelques conseils pour la résolution des exercices

Pour résoudre un exercice, il est nécessaire de parfaitement le situer. Un énoncé donne des éléments à partir duquel on mène la réflexion.
Pour résoudre un problème il est absolument nécessaire de :

- *ne pas confondre quantité et concentration*, car en chimie analytique :
  - la quantité est le nombre de molécule-g (dans une prise d'essai, dans un certain volume...),
  - la concentration est le rapport entre une quantité et le volume dans lequel se trouve cette quantité ;
- *se souvenir qu'en solution aqueuse* $[H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$;
- *savoir calculer les molarités lors des mélanges ou des dilutions de solution* :
  - la molarité d'une solution obtenue en mélangeant V_1 mL d'une solution de concentration analytique molaire C_1 en composé X avec un volume V_2 mL d'eau distillée est égale à :
    $C1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2}$. Le terme $\frac{V_1}{V_1 + V_2}$ est souvent appelé facteur de dilution,
  - la molarité d'une solution obtenue en mélangeant V_1 mL d'une solution de concentration analytique molaire C_1 en composé X avec un volume V_2 mL de concentration analytique molaire C_2 en composé X est égale à : $\frac{C_1V_1 + C_2V_2}{V_1 + V_2}$

- *savoir rendre compte de tous les équilibres mis en jeu en écrivant les constantes, en précisant si l'activité a_i de l'entité chimique i est assimilée à la concentration C_i de cette entité.*

Soit par exemple les équilibres suivants :



$A + B \overset{K_1}{\rightleftharpoons} C + D$; $C + Z \overset{K_2}{\rightleftharpoons} CZ$; $A + X \overset{K_3}{\rightleftharpoons} AX$...

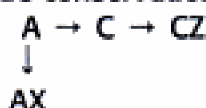
– Si $\gamma_i = 1$, $a_i = c_i$, les constantes d'équilibre s'écriront :

$$K_1 = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} \quad ; \quad K_2 = \frac{[CZ]_{eq}}{[C]_{eq}[Z]_{eq}} \quad ; \quad K_3 = \frac{[AX]_{eq}}{[A]_{eq}[X]_{eq}}$$

– Si $\gamma_i < 1$, $a_i = \gamma_i\, c_i$, les constantes d'équilibre s'écriront :

$$K_1 = \frac{\gamma_c[C]_{eq}\gamma_d[D]_{eq}}{\gamma_A[A]_{eq}\gamma_B[B]_{eq}} \quad ; \quad K_2 = \frac{\gamma_{CZ}[CZ]_{eq}}{\gamma_C[C]_{eq}\gamma_Z[Z]_{eq}} \quad ; \quad K_3 = \frac{\gamma_{AX}[AX]_{eq}}{\gamma_A[A]_{eq}\gamma_X[X]_{eq}}$$

- *savoir utiliser les équations de conservation de la masse* :



$A \rightarrow C \rightarrow CZ$, $A \downarrow AX$

  – si on mélange A avec B, X et Z :
  $C_{Atotal} = [A]_{eq} + [C]_{eq} + [CZ]_{eq} + [AX]_{eq}$ pour une concentration analytique donnée de A avec des réactifs X et Z,
  – si on mélange A et C avec B, X et Z :
  $C_{ana}\,(A + C) = [A]_{eq} + [C]_{eq} + [CZ]_{eq} + [AX]_{eq}$

- *se souvenir que, dans le cas des solutions ioniques, l'électroneutralité est impérative*, donc la somme des charges dues aux ions positifs est obligatoirement égale à la somme des charges dues aux ions négatifs :
  $\Sigma + = \Sigma -$
  Ceci permet d'établir une relation entre les concentrations des différents ions présents dans la solution. Par exemple, pour une solution aqueuse contenant des ions Na^+, Ca^{2+}, H_2PO^{4-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} et ne contenant que ces ions, on devra impérativement avoir :
  $[H_3O^+] + [Na^+] + 2\,[Ca^{2+}] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$
  Attention : on ne peut appliquer la relation qui découle de l'électroneutralité que si on connaît parfaitement la composition de la solution.
- *Savoir faire des approximations justifiées* : la logique permettra de dire que certaines formes seront négligeables par rapport à d'autres ; en aucun cas, nulles. Une grandeur est toujours négligeable devant une autre grandeur. Elle ne peut jamais être considérée comme négligeable isolément. On peut négliger certaines formes dans le bilan de masse et dans l'électroneutralité. Ne jamais écrire que ces concentrations négligeables sont égales à 0 ; dans les constantes d'équilibre, aucune concentration ne peut être nulle.

Attention des énoncés peuvent se ressembler mais les problèmes réels posés peuvent être différents.

Exemple :

« Soit un mélange de A et B. Sachant que A + B → AB » peut être le début d'énoncé de trois problèmes différents :
– mélange équimoléculaire ;
– excès de A par rapport à B ;
– excès de B par rapport à A.

ENTRAÎNEMENT

Série 1

1. Objectif : savoir calculer une force ionique.

Calculer la force ionique I d'une solution de Na_2SO_4 sachant que le coefficient d'activité des ions sodium de cette solution est égal à 0,89 et que la force ionique est inférieure à 0,02.

2. Objectif : savoir calculer une teneur en ppm.

Quelle est la teneur en ppm de sodium d'une solution 10^{-5} M en Na_3PO_4 ?

On donne Na = 23 $g \cdot mole^{-1}$. Masse volumique de la solution : 0,95 $g \cdot mL^{-1}$.

3. Objectif : savoir calculer une molarité lors du mélange de solutions.

Quelle est la molarité en ions sodium d'une solution obtenue en mélangeant 10 mL d'une solution 0,1 M en NaCl et 20 mL d'une solution 0,05 M en Na_2SO_4 ?

4. Objectif : savoir calculer les volumes à mélanger pour obtenir une molarité donnée.

En mélangeant V_1 mL d'une solution 0,1 M en NaCl et V_2 mL d'une solution 0,2 M en KCl on obtient 100 mL d'une solution 0,18 M en ions chlorures. Quelles sont les valeurs de V_1 et V_2 ?

5. Objectif : ne pas confondre quantité et concentration.

Quelle masse de sulfate cuivrique pentahydraté faut-il dissoudre dans 100 mL d'eau distillée pour obtenir une solution dont la concentration en ions cuivriques soit de 5,0 $g \cdot L^{-1}$?

On donne : Cu = 63,55 $g \cdot mole^{-1}$; S = 32 $g \cdot mole^{-1}$; O = 16 $g \cdot mole^{-1}$; H = 1 $g \cdot mole^{-1}$

6. Objectif : savoir calculer une molalité.

Quelle est la molalité en ions sodium d'une solution obtenue en dissolvant 0,585 g de NaCl dans 100 mL d'une solution de masse volumique égale à 0,98 $g \cdot mL^{-1}$?

On donne : Na = 23 $g \cdot mole^{-1}$; Cl = 35,5 $g \cdot mole^{-1}$

7. Objectif : savoir calculer un nombre d'équivalent acide-base.

Une solution de masse volumique 1,83 $g \cdot mL^{-1}$ a une teneur en acide sulfurique de 92 % (m/m). Quel est le nombre d'équivalent acide contenus dans 7 mL de cette solution ?

On donne : S = 32 $g \cdot mole^{-1}$; O = 16 $g \cdot mole^{-1}$; H = 1 $g \cdot mole^{-1}$.

8. Objectif : savoir effectuer des calculs de dilution.

Dans une fiole de 250 mL on introduit V mL d'une solution 0,5 M en NaCl. Après avoir complété la fiole avec de l'eau distillée, on obtient une solution 0,1 M en NaCl. Quelle est la valeur de V ?

9. Objectif : savoir effectuer des calculs de dilution.

Une solution S_1 est obtenue par dissolution, sans variation de volume, de 0,3 g d'urée dans 100 mL d'eau distillée. Quelle est la molarité en urée d'une solution obtenue en mélangeant 20 mL de S_1 et 80 mL d'eau distillée ?

On donne : masse molaire de l'urée : 60 $g \cdot mole^{-1}$

10. Objectif : savoir calculer un coefficient d'activité.

Calculer le coefficient d'activité des ions sulfate d'une solution 0,01 M en Na_2SO_4.

Série 2

11. On veut préparer 100 mL d'une solution aqueuse $1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M de chlorure de magnésium $MgCl_2$. Sachant que le chlorure de magnésium est totalement dissocié en solution aqueuse, et que sa masse molaire est de 95.218 $g \cdot mol^{-1}$.

a) Quelle masse de $MgCl_2$ doit-t-on peser ? Comment procède-t-on ?

b) Quelle est la concentration de la solution en Mg^{2+} ?

c) Quelle est la concentration de la solution en Cl^- ?

d) Quelle est la concentration de la solution à l'équilibre en forme $MgCl_2$?

12. Dans un litre d'eau, on dissout 0,20 mole de NaCl et 0,10 mole de KCl. NaCl et KCl sont des électrolytes forts.

a) Quelles sont les espèces en solution ?

b) Quelles sont leurs concentrations respectives ?

13. On veut préparer 500 mL d'une solution 0,05 M en ions chlorures Cl^-.

a) On dispose uniquement d'une solution de chlorure de sodium 0,10 M et d'une solution d'acide chlorhydrique 0,02 M.

b) La solution de chlorure de sodium est 0,10 M, la solution d'acide chlorhydrique est aussi 0,10 M.

Que peut- on proposer ?

14. Quelle est la limite de concentration pour laquelle on peut admettre que $\gamma \approx 1$ dans le cas d'un ion monovalent provenant d'un sel de type 1/1(AB) ? On considèrera 1 petit devant 100.

15. Soit l'équilibre suivant :



$A + B \leftrightarrows AB$ $\qquad \gamma = 1$

K dissociation = 10^{-4} $\qquad \left(K = \dfrac{(AB)}{(A)(B)} = 10^4\right)$

a) On mélange 100 mL d'une solution contenant 4 mmoles de A dans 200 mL avec 100 mL d'une solution $2 \cdot 10^{-2}$ M de B. Quelle est la situation d'équilibre ?

b) On ajoute à nouveau au mélange précédent 50 mL de solution $2 \cdot 10^{-2}$ M de B. Quelle est la situation d'équilibre ?

c) On dissout 2 mmol. de AB dans 200 mL d'eau. Quelle est la situation d'équilibre ?

16. Un composé AC se dissocie en solution aqueuse en $A^+ + C^-$. Son coefficient d'ionisation est de 9,0 % pour une solution 10^{-2} M.

a) Quel est son coefficient d'ionisation pour une solution 10^{-3} M ?

b) Quel est coefficient d'ionisation pour une solution 10^{-1} M ?

c) Quel est coefficient d'ionisation pour une solution 10^{-6} M ? Qu'en pensez-vous ?

17. On dissout 9,0 g de AB (électrolyte faible) dans 250 mL d'eau distillée :
(M.M = 90 $g \cdot mol^{-1}$) $AB \leftrightarrows A^{2+} + B^{2-}$ $K = 5 \cdot 10^{-4}$

a) Quelle est la concentration analytique en AB ?

b) Quelles sont les espèces présentes à l'équilibre de dissolution et leurs concentrations respectives ?

18. On dissout 9, g de AB_2 (électrolyte faible) dans 250 mL d'eau distillée :
(M.M = 90 $g \cdot mol^{-1}$) $AB_2 \leftrightarrows A^{2+} + 2B^-$ $K = 5 \cdot 10^{-4}$

a) Quelles sont les espèces présentes à l'équilibre de dissolution ?

b) Établir l'équation au cube dont la résolution permet de calculer les concentrations respectives de chacune des espèces.

19. Un composé AB est mis en solution. On mesure la concentration en A dans la solution à l'équilibre $[A] = 2 \cdot 10^{-2}$ M. Sachant que $AB \leftrightarrows A + B$ (constante de dissociation = 10^{-2})

a) Quelle est la concentration à l'équilibre en forme AB ?

b) Quelle est la concentration analytique de la solution en forme AB ?

c) Faire la vérification.

20. On mélange 40 mL de solution A $2,5 \cdot 10^{-3}$ M avec 20 mL de solution B $5 \cdot 10^{-3}$ M. Sachant que $AB \leftrightarrows A + B$ (constante de dissociation = $5 \cdot 10^{-3}$), quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?

21. Déterminer la force ionique d'une solution 10^{-2} M de $NaNO_3$. Préciser γNO_3^- et γNa^+.

22. On dissout un soluté AB dans de l'eau distillée à raison de 4 mmol. dans 250 mL. Sachant que $AB \leftrightarrows A + B$ (constante de dissociation = 10^{-3}) :

a) Quelles sont les espèces en solution et leur concentration respective ?

b) Aux 250 mL, on ajoute 1 mL d'une solution molaire de AX (électrolyte fort dont X^- est sans action sur l'eau). Quelle est la nouvelle situation d'équilibre ? Négligez la variation de volume.

23. On dissout un soluté AB dans une solution de NaB (électrolyte fort) $2 \cdot 10^{-3}$ M. Sachant que $AB \leftrightarrows A + B$ (constante de dissociation = 10^{-4}), on mesure la concentration à l'équilibre $(B^-) = 2.8 \cdot 10^{-3}$ M :

a) Quelle est la concentration à l'équilibre en AB ?

b) Quelle est la concentration analytique en AB ?

c) Sachant que MM de AB = 120 $g \cdot mol^{-1}$ et que l'on avait utilisé 100 mL de solution NaB, quelle quantité x (en mg) de AB avait-on dissout ?

Pour les corrections, se reporter à la page 125

La réaction acide-base

2

I. **Généralités**
II. **pH des solutions aqueuses des différents protolytes**
III. **Neutralisation**
IV. **Solutions tampons**
V. **Polyacides**
VI. **Aminoacides**
VII. **Quelques applications de la réactions acides acide-base dans le domaine pharmaceutique**

Objectifs

- Savoir établir une constante d'acidité et de basicité pour un couple acide-base.
- Comprendre les importances couplées et de K_a et de C (concentration analytique) sur la dissociation des protolytes faibles.
- Savoir prévoir les espèces existantes en solution en fonction du pH imposé à la solution.
- Savoir prévoir la réaction acido-basique entre un acide et une base appartenant à deux couples différents (dont on connaît les pK_a).
- Savoir déterminer les concentrations en protons d'une solution aqueuse pour tout soluté ou mélanges de solutés. Comprendre les hypothèses impliquées pour la simplification du calcul du pH.
- Savoir définir : solution tampon – capacité tampon. Savoir préparer une solution tampon donnée.
- Comprendre le recul d'équilibre et prévoir l'importance du recul en fonction des constantes mises en jeu.
- Comprendre que l'assimilation des concentrations à l'équilibre aux concentrations analytiques n'est possible que si les deux constantes K_a et K_b sont suffisamment faibles.
- Comprendre que la réaction de neutralisation en solution aqueuse est une réaction quasi immédiate et totale, chaque espèce ainsi formée exprimant son propre caractère acido-basique.
- Connaître l'allure et les caractéristiques des courbes de neutralisation. Bien comprendre ce qui différencie la neutralisation acide fort-base forte de celle acide faible-base forte.
- Connaître l'allure et les caractéristiques des courbes de neutralisation des polyacides. Bien différencier les polyacides dont les pK_a sont proches des polyacides dont les $\Delta pK_a \geq 4$.
- Comprendre que lors de la neutralisation progressive d'un mélange d'acides dont les pK_a sont proches, les neutralisations sont simultanées, le plus grand pourcentage d'acide neutralisé correspond à l'acide le plus fort.

- Comprendre que les acidités sont titrées l'une après l'autre lors de l'addition progressive d'une base forte à une solution de polyacide si les pK_a sont très différents ($\Delta pK_a \geq 4$).
- Comprendre que les acidités sont titrées simultanément lors de l'addition progressive d'une base forte à une solution de polyacide si les pK_a sont voisins (l'acidité la plus forte étant toujours plus neutralisée que la moins forte).

I. Généralités

La notion d'acide et de base que nous développerons ici est celle de Brönstedt (1923) qui, après Arrhenius (prix Nobel 1903) pour les solutions aqueuses, étendit la notion aux différents solvants impliquant **les rôles respectifs du soluté et du solvant.**

A. Définitions

Selon la théorie de Brönstedt :
- un **acide** est un composé susceptible de **libérer un proton** ;
- une **base** est un composé susceptible de **fixer un proton**.

Donc :
- le composé HA est un **acide** $HA \rightarrow H^+ + A^-$;
- Le composé B est une **base** $B + H^+ \rightarrow BH^+$.

Or dans la mesure où ces réactions sont réversibles :
- $A^- + H^+ \rightarrow HA$: A^- est susceptible de fixer un proton ; c'est donc une base. Cette base est appelée la base conjuguée de HA. On parlera du couple acide-base HA/A^- ;
- $BH^+ \rightarrow B + H^+$: BH^+ est susceptible de céder un proton ; c'est donc un acide. Cet acide est appelé acide conjugué de B. On parlera du couple acide-base BH^+/B.

Comme les protons H^+ ne sont jamais libres en solution :
- un **acide** ne peut révéler son caractère acide que dans la mesure où il est mis en présence d'un **composé capable de capter son proton**, c'est-à-dire d'un composé à caractère basique. Ce rôle peut être tenu par le solvant et dans ce cas le composé engendre une solution acide puisque la concentration en forme protonée du solvant est supérieure à celle de la neutralité résultant de la dissociation du solvant ;
- une **base** ne peut révéler son caractère basique que dans la mesure où elle se trouve en présence d'un **composé susceptible de lui céder un proton**, c'est-à-dire d'un composé à caractère acide. Ce dernier pouvant être le solvant. La solution devient alors basique.

On voit ainsi le rôle fondamental du solvant dans les études d'acido-basicité en solution. H^+ dans l'eau s'écrira impérativement H_3O^+.
Les solvants sont classés en terme d'acido-basicité basée sur les notions de solvant protophile et de solvant protogène (un solvant protophile est un solvant qui fixe des protons. Il répond à la définition de Brönstedt d'une base. Un solvant protogène est un solvant qui cède des protons ; il répond à la définition de Brönstedt, d'un acide).
L'eau est le type même des solvants à la fois protophiles et protogènes. Ces solvants possèdent à la fois un caractère acide et un caractère basique : ils sont amphotères ; ce sont des solvants amphiprotoniques.

Ainsi, lorsque l'on met en solution un composé dans un solvant amphiprotonique comme l'**eau** :

- ce composé se **comportera comme un acide** s'il donne lieu à la réaction.

  
  $Ha + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + a^-$

  où a^- est la base conjuguée de Ha et H_3O^+ est l'acide conjugué de H_2O.
  Il y a **transfert de protons** entre les **deux couples : Ha/a^- et H_3O^+/H_2O** ;
  Ha ne se comporte comme un acide que parce que H_2O est capable de fixer son proton.

- De même, un soluté X mis en solution dans H_2O se **comporte comme une base** si :

  
  $X + H_2O \rightleftharpoons XH^+ + OH^-$

  XH^+ est l'acide conjugué de X ; OH^- est la base conjuguée de H_2O.
  Il y a **transfert de protons** entre les **deux couples : X/XH^+ et H_2O/OH^-**.
  X ne se comporte comme une base que parce que H_2O est capable de céder un proton.

Un amphotère appartient à deux couples acide-base.
L'eau est amphotère :



$$2\,H_2O \underset{Ke}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + OH^-$$

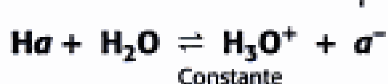
H_2O appartient aux **deux couples différents : H_3O^+/H_2O et H_2O/OH^-**
Les différents acides, comme les différentes bases vont se comporter différemment en solution. Pour expliquer ou prévoir leur comportement, il est nécessaire de faire appel à la *notion de forces relatives des acides et des bases*.

B. Forces relatives des acides et des bases

La force des différents acides peut être mesurée en comparant leur capacité à donner un proton à la **même base**. De même, la force des différentes bases pourra être mesurée en comparant leur capacité à fixer les protons provenant du **même acide**.
Ainsi, dans l'eau, on pourra mesurer la force de différents acides et de différentes bases.

▸ eau = base

On pourra classer les différents acides Ha en fonction de leur aptitude à céder leur H^+ à l'eau, autrement dit de leur aptitude à former H_3O^+, et ce, selon la constante de l'équilibre.



$$\mathbf{Ha + H_2O \underset{\text{Constante}}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + a^-} \qquad \text{Constante} = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha][H_2O]}$$

▪ *H_2O est le solvant, sa concentration est fixe. Elle n'intervient pas et on écrit :*

$$Ka = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]}$$

▸ K_a est la constante d'acidité : plus K_a est grand, plus l'équilibre est déplacé vers la droite ; plus Ha tend à libérer son proton, plus l'acide est fort.

Si $K_{a1} > K_{a2}$ Ha_1 est plus fort que Ha_2.

▸ eau = acide

On pourra classer les différentes bases en fonction de leur aptitude à fixer H^+ provenant de l'eau, ce qui reviendra à libérer des ions OH^-.



$$b + H_2O \underset{\text{Constante}}{\rightleftharpoons} bH^+ + OH^- \qquad \text{Constante} = \frac{[bH^+][OH^-]}{[b][H_2O]}$$

▪ H_2O est le solvant, il est à concentration fixe et n'intervient pas. On écrit :

$$Kb = \frac{[bH^+][OH^-]}{[b]}$$

▸ K_b est la constante de basicité : plus K_b est grand, plus l'équilibre est déplacé vers la droite ; plus b tend à capter le proton de l'eau, plus la base est forte. Si $K_{b1} > K_{b2}$; b_1 est plus forte que b_2.

On utilisera le terme de **protolytes** qui englobe aussi bien acides et bases. Les **protolytes** se définissent donc comme des composés capables **de fixer ou de céder** un proton.
Un protolyte est d'autant plus fort que l'équilibre est déplacé vers la droite.

1. Protolytes forts

On parle **d'acide fort** en solution aqueuse lorsque la réaction $HA + H_2O$ est totale (électrolyte fort). La réaction chimique doit alors s'écrire impérativement :



$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$$

→ simple flèche. Ceci implique que la réaction A^- + H_3O^+ **n'a pas lieu**.

Attention : seules les formes H_3O^+ et A^- existent en solution aqueuse à l'équilibre.
La forme HA n'existe plus à l'équilibre ; A^- est la base conjuguée de HA acide fort ; c'est une **base de force nulle**.

▸ Tous les acides donnant une réaction totale dans l'eau n'y sont pas différenciables. Ce qui ne veut pas dire qu'ils n'ont pas des différences intrinsèques d'acidité. Pour mettre en évidence ces différences, il faudrait que ces acides soient mis en présence d'une autre base (plus faible que l'eau).

On parle de **base forte** en solution aqueuse lorsque la réaction $B + H_2O$ est totale (électrolyte fort). La réaction chimique doit alors s'écrire impérativement :



$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

Ce qui implique que la réaction $BH^+ + OH^-$ n'a pas lieu.
BH^+ est l'acide conjugué de B base forte ; c'est un **acide de force nulle**.

Exemples bien connus :



$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ — Cl^- est une base de force nulle



$NaOH + H_2O \rightarrow Na^+, H_2O + OH^-$ — Na^+, H_2O est un acide de force nulle

Cl^- et Na^+ sont appelés des ions spectateurs, indifférents.

2. Protolytes faibles

Un couple acide-base est défini soit par K_a soit par K_b. Exemple : couple Ha/a^-.
Écrivons : l'acidité de l'acide du couple : $\mathbf{Ha + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + a^-}$

Attention : ⇌ les trois formes existent en solution à l'équilibre.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]}$$

Écrivons la basicité de la base du couple : $a^- + H_2O \rightleftharpoons Ha + OH^-$

$$K_b = \frac{[Ha][OH^-]}{[a^-]}$$

Multiplions Ka par Kb :

$$K_a \cdot K_b = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]} \frac{[Ha][OH^-]}{[a^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_e$$

Puisque K_e est fixe : plus K_a est grand, plus K_b est petit.
Plus K_a est grand : plus l'équilibre est déplacé vers la droite, plus aH est fort ; de ce fait, moins l'équilibre sera déplacé vers la gauche et plus la base conjuguée a^- sera faible. Plus K_a est grand, plus K_b est petit. **K_a comme K_b définissent le couple.**
On peut n'utiliser que l'échelle de K_a pour situer les protolytes. Autrement dit, si on veut écrire la basicité de a^-, on peut écrire :


$$a^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + aH$$


$$a^- + H_3O^+ \rightleftharpoons Ha + H_2O$$

Mais attention, les constantes à considérer sont : dans le premier cas, le K_b ; dans le deuxième cas le K_a, voire plus exactement $1/K_a$.

C. Notion de pH

La concentration en H_3O^+ dans une solution est mesurable expérimentalement par le pH (p : potentiel, H : hydrogène [Soërensen, 1909]).

Cette grandeur est par définition : $pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log \gamma_{H_3O^+} [H_3O^+]$

Les valeurs expérimentales sont en effet influencées par la force ionique de la solution. Si on pose $\gamma_{H_3O^+} = 1$; $pH = -\log [H_3O^+]$.

Avantages : l'échelle logarithmique de l'échelle pH permet de **couvrir un vaste domaine** de concentration.
Les concentrations habituellement rencontrées en solution aqueuse vont de :
$[H_3O^+] = 1M$ (pH = 0,00) à $[H_3O^+] = 10^{-14}$ M ; donc $[OH^-] = 1$ M (pH = 14,00)
si $[H_3O^+] > 1$ M, pH < 0,00 ; pour $[H_3O^+] = 2$ M, pH = – 0,30
si $[OH^-] > 1$ M, c'est-à-dire $[H_3O^+] < 10^{-14}$ M, pH > 14,00

Inconvénients : à l'inverse, l'échelle logarithmique rend peu compte de petites variations qui peuvent toutefois parfois être intéressantes à connaître. Ainsi une erreur sur le pH de 0,05 unité revient à multiplier ou diviser $[H_3O^+]$ par 1,122, soit 12,2 % d'erreur sur la concentration en protons. Aussi il est recommandé d'exprimer le pH avec 2 unités après la virgule par exemple pH = 7,00.
Enfin, en solution aqueuse, de même que l'on rend compte des concentrations en protons à l'aide d'une échelle de pH allant habituellement dans l'eau de 0 à 14, on rend compte de l'acidité et de la basicité des protolytes dans l'eau à l'aide d'une **échelle de pK_a**.

⟶	
acides les plus forts pK_a les plus petits	acides les plus faibles pK_a les plus grands

$pH = -\log [H_3O^+]$; $pOH = -\log [OH^-]$; $pH + pOH = pK_e = 14{,}00$ à 25 °C ;
$pK_a = -\log K_a$; $pK_b = -\log K_b$; $pK_a + pK_b = pK_e = 14{,}00$ à 25 °C.

Ces relations sont valables pour un couple donné.

Attention : bien définir le couple acide-base dont on parle. Un terme peut appartenir à deux couples différents (ex. : amphotères).

▸ Revenons à la constante d'acidité

$K_a = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]}$: exprimons cette égalité à l'aide de l'échelle logarithmique. Il vient :

$$\log K_a = \log[H_3O^+] + \log\frac{[a^-]}{[Ha]}, \text{ soit } -\log[H_3O^+] = -\log K_a + \log\frac{[a^-]}{[Ha]}$$

Soit $pH = pK_a + \log\frac{[a^-]}{[Ha]}$

Cette relation n'est rien d'autre que l'écriture de Ka en coordonnées logarithmiques.

II. pH des solutions aqueuses des différents protolytes

A. Protolytes acides

1. Monoacide fort



$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$$

Soit C sa concentration analytique en $mol \cdot L^{-1}$; HA est totalement dissocié $[A^-] = C$.
Dans l'eau $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$
Dans la solution existent donc les ions A^-, H_3O^+, OH^-.

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{(H_3O^+)} \qquad [H_3O^+] = C + \frac{10^{-14}}{(H_3O^+)}$$

$$[H_3O^+]^2 - C\,[H_3O^+] - 10^{-14} = 0 \quad [H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

Remarque – Si l'on néglige la dissociation de H_2O, l'équation $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ devient $[H_3O^+] = [A^-]$;
$[H_3O^+] = [A^-] = C \Rightarrow pH = -\log C$

Donc, selon le raisonnement mené :
- $[H_3O^+] = [A^-]$ (raisonnement approximatif le plus souvent suffisant) ;
- **ou bien** $[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$ (raisonnement rigoureux).

Interrogeons-nous sur les conditions de **validité** de la relation simplifiée $[H_3O^+] = C$: pour que $[H_3O^+] = C$, il faut que $4 \cdot 10^{-14}$ soit **négligeable** devant C^2, c'est-à-dire, en considérant 1 petit devant 100, que $4 \cdot 10^{-12} < C^2$; soit $\mathbf{C \geq 2 \cdot 10^{-6}}$ **M.**

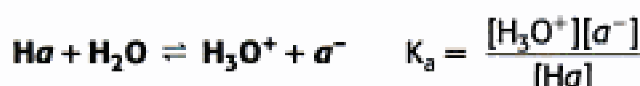
▸ Le raisonnement approximatif est donc le plus souvent suffisant, mais **attention à l'utilisation d'approximation irréfléchie qui conduit à des erreurs impardonnables** comme celle d'affirmer que le pH d'une solution de HCl 10^{-8} M est égal à 8,0. Ceci est bien sûr tout à fait impossible. **Le pH ne peut en aucun cas être basique pour un acide !**

Remarque – Pour un diacide fort :

$H_2A + 2\ H_2O \rightarrow 2\ H_3O^+ + A^{2-}$
$C\ mol \cdot L^{-1}$; $[H_3O^+] = 2\ [A^{2-}] + [OH^-]$
$[A^{2-}] = C$; si $[OH^-]$ est négligeable,
$[H_3O^+] = 2\ C$ (pH = – log 2 < C, si 2 C ≥ $2 \cdot 10^{-6}$ M).

2. Monoacide faible H*a*

a. *Monoacide faible Ha seul en solution*


$$\mathbf{Ha + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + a^-} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]}$$

Espèces en solution : Ha, a^-, H_3O^+, OH^-
Soit C la concentration analytique ($mol \cdot L^{-1}$) en Ha : $C = [Ha] + [a^-]$;
$[H_3O^+] = [a^-] + [OH^-]$; avec dans l'eau $[H_3O^+]\ [OH^-] = K_e$.

$$[a^-] = [H_3O^+] - \frac{K_e}{[H_3O^+]} \ ; \quad [Ha] = C - [H_3O^+] + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left[[H_3O^+] - \dfrac{K_e}{[H_3O^+]}\right]}{C - [H_3O^+] + \dfrac{K_e}{[H_3O^+]}}$$

$$\mathbf{[H_3O^+]^3 + K_a\,[H_3O^+]^2 - (K_e + CK_a)\,[H_3O^+] - K_eK_a = 0} \qquad (1)$$

▸ 1re approximation

Les protons en solution $[H_3O^+]$ proviennent uniquement de l'action de Ha sur l'eau. On néglige donc la dissociation ionique de l'eau

$$[H_3O^+] = [a^-] \ ; \quad [Ha] = C - [a^-] = C - [H_3O^+]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]} \qquad \mathbf{[H_3O^+]^2 + K_a\,[H_3O^+] - CK_a = 0} \qquad (2)$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^{\,2} + 4CK_a}}{2}$$

On peut remarquer que (2) = (1) à condition que K_eK_a soit négligeable par rapport aux termes en $[H_3O^+]$ et que K_e (= 10^{-14}) soit très petit devant CK_a.

▸ 2e approximation

Si l'acide est peu dissocié (K_a faible, Concentration suffisante), $[a^-]$ devient alors négligeable devant $[Ha]$ et l'on peut écrire que :

$$C = [Ha]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C} \qquad \mathbf{[H_3O^+]^2 - CK_a = 0} \qquad (3)$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{CK_a} \Leftrightarrow pH = {}^1/_2\, pK_a - {}^1/_2 \log C$$

▸ En résumé

• raisonnement rigoureux :
$[H_3O^+]^3 + K_a\,[H_3O^+]^2 - (K_e + CK_a)\,[H_3O^+] - K_eK_a = 0$ (1)
• 1re approximation : dissociation de l'eau négligeable
$[H_3O^+]^2 + K_a\,[H_3O^+] - CK_a = 0$ (2)
• 2e approximation : dissociation de l'eau et de l'acide négligeable
$[H_3O^+]^2 - CK_a = 0$ (3)
(2) est identique à (3) si Ka $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[H_3O^+]^2$ et devant CK_a
Pour négliger la dissociation de l'acide, il faut que :
$K_a\,[H_3O^+] \ll [H_3O^+]^2$, c'est-à-dire $K_a \ll [H_3O^+]$
et $K_a\,[H_3O^+] \ll CK_a$, c'est-à-dire $[H_3O^+] \ll C$
$\Rightarrow K_a \leq 10^{-2}\,[H_3O^+]$ et $[H_3O^+] \leq 10^{-2}\,C \,\}\; K_a \leq 10^{-4}\,C$

Remarque : peut être avez-vous appris à raisonner autour du coefficient de dissociation ?
C_o : concentration analytique en H*a* ; α : coefficient de dissociation

$$[Ha]_{eq} = C_0 - \alpha\, C_0\,; \quad [H_3O^+] = [a^-] = \alpha\, C_0\,;$$

$$Ka = \frac{\alpha^2 C_0^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C_0\,; \quad K\,(1-\alpha) = \alpha^2\, C_0$$

Si α est petit devant 1 ($\alpha < 10^{-2}$) ; $\alpha \approx \sqrt{K/C_0}$, conclusion identique analogue à la précédente : ($K_a/C \leq 10^{-4}$).

Dans le pourcentage d'ionisation d'un monoacide faible, les deux termes K_a et C sont importants et ont un rôle conjugué :

- un acide est d'autant plus dissocié que K_a est plus grand (acide d'autant plus fort) ;
- le **même** acide est **d'autant plus dissocié** que sa **concentration est plus faible**.

À la limite, à dilution infinie, il est totalement dissocié et se comporte comme un protolyte fort. (*cf.* généralités loi de dilution d'Oswald).
On vient de voir comment H*a* agit sur l'eau et manifeste son caractère acide, créant le pH de la solution, lorsqu'il est seul en solution aqueuse. Voyons maintenant comment le pH de la solution agit sur l'équilibre Ha/a^-.

b. *Distribution des formes Ha et a^- lorsque le pH est imposé*

Si on agit sur le pH de la solution, l'équilibre Ha/a^- se trouve modifié et **tout pH imposé impose la proportion des deux formes** a^- et H*a*. Il ne s'agit plus ici d'un problème de protolyte **seul** en solution ; on ne connaît pas obligatoirement la composition exacte de la solution. Toutefois obligatoirement :

$$\frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[a^-]}{[Ha]}$$

Donc, si $[H_3O^+]$ est imposé par un réactif le rapport, $\frac{[a^-]}{[Ha]}$ se trouve fixé.

Exemple :

soit Ha de $pKa_{Ha/a^-} = 4{,}50$, mis en solution dans un tampon de pH = 5,00 (pH maîtrisé). Quel est le pourcentage d'ionisation de Ha ?

$$10^{-4,5} = \frac{10^{-5} \cdot [a^-]}{[Ha]} \;;\quad \frac{[a^-]}{[Ha]} = 10^{+0,5} \;;\quad \frac{[a^-]}{[Ha]} = 3{,}16 \;;$$

$$[Ha] = 0{,}316\,[a^-] \;;\quad [Ha] + [a^-] = 1{,}316\,[a^-]$$

$$\frac{[a^-]}{1{,}316\,[a^-]} = 0{,}76$$

Le pourcentage d'ionisation est de 76 %, quelle que soit la concentration analytique, puisque le pH est maîtrisé par le réactif.

Problème : distribution des espèces en fonction du pH ?

- 1[er] exemple : dans quel domaine de pH la concentration $[a^-]$ est-elle négligeable devant celle de $[Ha]$?

$$[a^-] < 10^{-2}\,[Ha] \Rightarrow \frac{[a^-]}{[Ha]} < 10^{-2} \Rightarrow \frac{K_a}{[H_3O^+]} < 10^{-2}$$

$[H_3O^+] > 10^{-2}\,Ka \Rightarrow$ **$pH < pK_a - 2$** milieu **suffisamment acide**

- 2[e] exemple : dans quel domaine de pH $[Ha]$ est-il négligeable devant $[a^-]$?

$[Ha] < 10^{-2}\,[a^-] \Rightarrow$ **$pH > pK_a + 2$** milieu **suffisamment alcalin**

3. Mélanges d'acides

a. *Mélange d'acides forts*

Considérerons une solution contenant l'acide fort HA_1 et l'acide fort HA_2. Soient C_1 et C_2 leurs concentrations analytiques respectives exprimées en molarité :



$$HA_1 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A_1^- \;;\quad HA_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A_2^-$$

Hypothèse : les H_3O^+ de la solution ne proviennent que de l'action des acides sur l'eau :

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \quad (pH = -\log(C_1 + C_2))$$

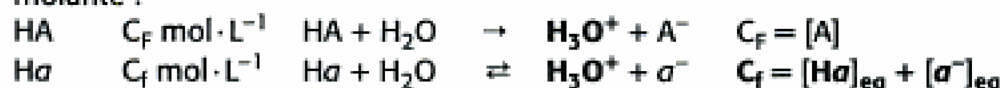
Remarque : si on prend en considération $[H_3O^+]$ provenant de l'eau

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] = C_1 + C_2 + \frac{K_e}{[H_3O^+]}$$

On montre, comme précédemment, puisqu'il s'agit d'acides forts, que la **limite de concentration,** pour pouvoir négliger la dissociation de l'eau est **$C = C_1 + C_2 > 2 \cdot 10^{-6}$ M.**

b. *Mélange d'acide fort et d'acide faible*

Considérerons une solution contenant l'acide fort HA et l'acide faible Ha Soient C_F et C_f leurs concentrations analytiques respectives exprimées en molarité :



HA	C_F mol·L^{-1}	$HA + H_2O$	$\rightarrow$	**H_3O^+** $+ A^-$	$C_F = [A]$
Ha	C_f mol·L^{-1}	$Ha + H_2O$	$\rightleftarrows$	**H_3O^+** $+ a^-$	**$C_f = [Ha]_{eq} + [a^-]_{eq}$**

$$K_a = \frac{[H_3O^+][a^-]_{eq}}{[Ha]_{eq}}$$

Les ions en solution sont : H_3O^+, A^-, a^-, OH^-

$$[H_3O^+] = [A^-] + [a^-] + [OH^-]$$

Hypothèse : on néglige la dissociation de l'eau :

$$[H_3O^+] = [A^-] + [a^-] = C_F + [a^-] \; ; \quad [a^-] = [H_3O^+] - C_F \; ;$$

$$[Ha] = C_f - [a^-] = C_f - [H_3O^+] + C_F$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\left[H_3O^+ - C_F\right]}{Cf - [H_3O^+] + C_F} \; ; [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]\,(K_a - C_F) - K_a\,(C_f + C_F) = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + C_F + \sqrt{K_a^{\,2} + C_F^{\,2} + 2K_aC_F + 4K_aC_f}}{2}$$

Dans la mesure où C_F est de l'ordre de grandeur de C_f et où $K_a \ll C_F$, $[H_3O^+] = C_F$; Ha n'exprime pas son acidité (prévisible).

c. *Mélange d'acides faibles*

Considérerons une solution contenant l'acide faible Ha_1 et l'acide faible Ha_2. Soient C_1 et C_2 leurs concentrations analytiques respectives exprimées en molarité :


Ha_1 C_1 $mol \cdot L^{-1}$ $Ha_1 + H_2O \rightleftarrows \mathbf{H_3O^+} + a_1^-$


Ha_2 C_2 $mol \cdot L^{-1}$ $Ha_2 + H_2O \rightleftarrows \mathbf{H_3O^+} + a_2^-$

Les espèces en solution sont : H_3O^+, a_1^-, a_2^-, Ha_1, Ha_2, OH^-

$$[H_3O^+] = [a_1^-] + [a_2^-] + [OH^-]$$

$$Ka_1 = \frac{[H_3O^+][a_1^-]}{[Ha_1]} \; ; \quad [Ha_1] = C_1 - [a_1^-] \; ; \quad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][a_2^-]}{[Ha_2]} \; ;$$

$$[Ha_2] = C_2 - [a_2^-]$$

Sans approximation on obtient une équation en $(H_3O^+)^4$, et en $(H_3O^+)^3$ si on néglige la dissociation de l'eau.

$$\mathbf{K_{a1}} = \frac{[H_3O^+][a_1^-]}{C_1 - [a_1^-]} \; ; \quad \mathbf{[a_1^-]} = \frac{C_1K_{a_1}}{[H_3O^+] + K_{a_1}} \; ; \quad \mathbf{[a_2^-]} = \frac{C_2K_{a_2}}{[H_3O^+] + K_{a_2}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_1K_{a_1}}{[H_3O^+] + K_{a_1}} + \frac{C_2K_{a_2}}{[H_3O^+] + K_{a_2}}$$

Hypothèse : si les acides sont très faiblement dissociés et si $C_1 \gg K_{a1}$, et $C_2 \gg K_{a2}$

■ *H_3O^+ créé par Ha_1 entraîne un recul d'ionisation de Ha_2 et réciproquement.*

$$[Ha_1]_{eq} \sim C_1 \quad [Ha_2]_{eq} \sim C_2$$

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][a_1^-]}{C_1} \; ; \qquad K_{a_2}\frac{[H_3O^+][a_2^-]}{C_2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{C_1K_{a_1}}{[H_3O^+]} + \frac{C_2K_{a_2}}{[H_3O^+]} \; ; \qquad [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1}C_1 + K_{a_2}C_2}$$

Si un des deux termes est prépondérant, par exemple si $K_{a1}C_1 \gg K_{a2}C_2$, alors :

$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1}C_1}$; le pH est imposé par Ha_1.

- Si les concentrations C_1 et C_2 sont voisines, il faudra que les deux K_a soient suffisamment différents pour que l'un des deux acides impose son pH.

- Si les K_a sont voisins, à l'inverse, il faudra que les concentrations soient suffisamment différentes pour que un seul impose le pH.

Exemple :

$$C_1 = C_2\ ;\quad K_{a1} = \frac{K_{a_2}}{100}\ ;\quad K_{a2} \gg K_{a1}\ ;\quad K_{a1}C_1 = \frac{K_{a_2}C_2}{100}$$

$K_{a1}C_1$ est négligeable devant $K_{a2}C_2$; $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_2}C_2}$

B. Protolytes basiques

1. Monobase forte

Considérons une solution contenant une monobase forte B dont la concentration analytique est égale à C $mol \cdot L^{-1}$.



$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

$$[BH^+] = C\ ;\quad [OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]\ ;\quad [OH^-] = C + \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$$[OH^-]^2 - C[OH^-] - K_e = 0\ ;\quad [OH^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

Si la concentration C est suffisante,

$$(C \geq 2 \cdot 10^{-6}\ M)\ [OH^-] = [BH^+] + (H_3O^+) = [BH]^+ = C$$

D'où $[OH^-] = C \Leftrightarrow pOH = -\log C \Leftrightarrow pH = 14 + \log C$

2. Monobase faible seule en solution

Considérons une solution contenant une monobase faible b dont la concentration analytique est égale à C $mol \cdot L^{-1}$.



$$b + H_2O \rightleftharpoons bH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[bH^+][OH^-]}{[b]}$$

$$C = [b] + [bH^+] \qquad [H_3O^+] + [bH^+] = [OH^-]$$

Exprimons H_3O^+ ou OH^- en fonction des paramètres C, K_b, K_e

$$[bH^+] = [OH^-] - \frac{K_e}{[OH^-]}\ ;\quad K_b = \frac{[bH^+][OH^-]}{[b]}\ ;\quad [b] = C - [OH^-] + \frac{K_e}{[OH^-]}$$

$$[OH^-]^3 + [OH^-]^2 K_b - (K_e - CK_b)[OH^-] - K_eK_b = 0 \qquad (1)$$

On obtient une équation semblable en OH^- et K_b à celle obtenue pour un acide en H_3O^+ et K_a. On fera donc les mêmes hypothèses :

- dissociation de l'eau négligeable : $[H_3O^+]$ négligeable :

$$[bH^+] = [OH^-]\ ;\quad b = C - (bH^+] = C - [OH^-]\ ;\quad K_b = \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]}$$

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - CK_b = 0 \qquad (2)$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4CK_b}}{2}$$

- dissociation de la base négligeable [b] – C

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C}\ ;\quad [OH^-] = \sqrt{K_bC}\ ;\quad (OH^-]^2 - CK_b = 0 \qquad (3)$$

Si on compare (2) et (3) comme nous l'avons fait pour les acides faibles :

$$(2) \equiv (3) \text{ si } K_b[OH^-] \ll [OH^-]^2 \quad \textbf{et} \quad \text{si } K_b[OH^-] \ll CK_b$$

$$\Rightarrow K_b \ll [OH^-] \text{ et } [OH^-] \ll C\ ; \quad K_b \ll C\ ; \quad K_b < 10^{-4}\,C$$

Donc, si on peut négliger les dissociations de l'eau et de la base :

$$[OH^-] = \sqrt{K_bC} \Leftrightarrow pOH = {}^1\!/_2\ pK_b - 1\,{}^1\!/_2 \log C$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 7 + {}^1\!/_2\ pK_a + {}^1\!/_2 \log C$$

3. pH de mélanges de bases

a. *Mélange de bases fortes*

Soit deux bases fortes B_1 et B_2 de concentrations analytiques respectives C_1 et C_2.

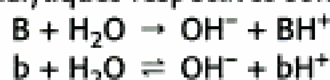


$$B_1 + H_2O \rightarrow OH^- + B_1H^+ \qquad [B_1H^+] = C_1$$
$$B_2 + H_2O \rightarrow OH^- + B_2H^+ \qquad [B_2H^+] = C_2$$

$[OH^-] = [B_1H^+] + [B_2H^+] + [H_3O^+]$. Comme dans le cas envisagé pour le mélange d'acides forts, si $C = C_1 + C_2 > 2 \cdot 10^{-6}$ M, alors $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[B_1H^+] + [B_2H^+]$ et $[OH^-] = C_1 + C_2$.

b. *Mélange de base faible et de base forte*

Considérerons une solution contenant une base forte B et une base faible b dont les concentrations analytiques respectives sont C_F et C_f.



$$B + H_2O \rightarrow OH^- + BH^+$$
$$b + H_2O \rightleftharpoons OH^- + bH^+$$

La démonstration est identique à celle que nous avons faite dans le cas du mélange acide fort et acide faible ; la base forte entraîne un recul de dissociation de la base faible.
Dans la mesure où C_F est de l'ordre de grandeur de C_f et où $K_b \ll C_F$, $[OH^+] = C_F$; b n'exprime pas sa basicité (prévisible).

C. pH des solutions de sels

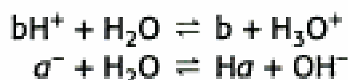
Rappelons qu'un sel est le produit de la réaction entre un acide et une base en quantité équivalente.
L'exemple classique est :



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O.$$

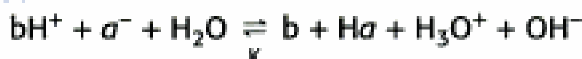
Mais de façon générale : $b + Ha \rightarrow (bH^+, a^-)$

Un tel sel est un **électrolyte fort** bH^+ ; a^- en solution aqueuse se dissocie dès sa dissolution en bH^+ et a^- ; si l'eau réagit sur le sel, il y a **hydrolyse du sel**.
L'hydrolyse du sel est la réaction de chacune des formes nées à la dissolution avec l'eau.



$$bH^+ + H_2O \rightleftharpoons b + H_3O^+$$
$$a^- + H_2O \rightleftharpoons Ha + OH^-$$

donc, globalement :



$$bH^+ + a^- + H_2O \underset{K}{\rightleftharpoons} b + Ha + H_3O^+ + OH^-$$

$$K_h = \text{constante d'hydrolyse} = \frac{[b][Ha]}{[bH^+][a^-]}$$

▸ **Le comportement, en solution aqueuse est fonction du type de sel.**

1. Sel d'acide fort (HA) et de base forte (B) : (BH^+,A^-)


$$BH^+, A^- \rightarrow BH^+ + A^- \quad \text{(électrolyte fort)}$$


$$BH^+ + H_2O \rightarrow BH^+ + H_2O$$

acide de force nulle car acide conjugué d'une base forte


$$A^- + H_2O \rightarrow A^- + H_2O$$

base de force nulle car base conjuguée d'un acide fort

$$[BH^+] = [A^-] \; ; \quad [H_3O^+] = [OH^-] \quad \mathbf{pH = 7{,}00}$$

Exemples :
NaCl, KCl, LiCl, $NaNO_3$, KNO_3, Li NO_3, $NaClO_4$… ; $BaCl_2$; $CaCl_2$…

2. Sel d'acide faible (H*a*) et de base forte (B) : (BH^+, a^-)


$$(BH^+a^-) \rightarrow BH^+ + a^- \quad \text{(électrolyte fort)}$$

BH^+, acide conjugué de la base B forte est un acide de force nulle ; a^-, base conjuguée de l'acide faible H*a* est une base faible :

$$a^- + H_2O \rightleftharpoons Ha + OH^- \; ; \quad K_h = \frac{[Ha][OH^-]}{[a^-]} = K_{bHa/a^-}$$

▸ **Le pH d'une solution de sel d'acide faible et de base forte est celui d'une base faible.**

Exemples :
Sels de Na^+, K^+ des acides organiques : CH_3COO^-, Na^+, $RCOO^-$, K^+…

3. Sel d'acide fort (HA) et de base faible (b) : (bH^+, A^-)


$$(bH^+A^-) \rightarrow bH^+ + A^- \quad \text{(électrolyte fort)}$$

A^-, base conjuguée de l'acide fort HA est une base de force nulle ; bH^+, acide conjugué de la base faible b est un acide faible.

$$bH^+ + H_2O \rightleftharpoons b + H_3O^+ \; ; \quad K_h = \frac{[H_3O^+][b]}{[bH^+]} = K_{ab/bH^+}$$

▸ **Le pH d'une solution de sel d'acide fort et de base faible est celui d'un acide faible.**

Exemples :
Halogénure Cl^-, Br^-, I^- d'amines : NH_4^+, Cl^- ; RNH_3^+, X^-

4. Sel d'acide faible (H*a*) et de base faible (b) : (bH^+, a^-)


$$(bH^+ a^-) \rightarrow bH^+ + a^- \quad \text{(électrolyte fort)}$$

a^-, base conjuguée de l'acide faible H*a*, est une base faible ; bH^+, acide conjugué de la base faible b, est un acide faible.

Réaction d'hydrolyse : $bH^+ + H_2O \underset{K_{a\,b/bH+}}{\rightleftharpoons} b + H_3O^+$

et


$$a^- + H_2O \underset{K_{bHa/a^-}}{\rightleftharpoons} Ha + OH^-$$

Les espèces en solution sont : b, bH^+, a^-, Ha, H_3O^+, OH^-.
Soit C la concentration analytique du sel en mole·l^{-1}.

$$C = [b] + [bH^+] \;;\quad C = [a^-] + [Ha] \;;\quad K_{a\ b/bH^+} = \frac{[H_3O^+][b]}{[bH^+]} \;;$$

$$K_{bHa/a^-} = \frac{[Ha][OH^-]}{[a^-]}$$

$$[bH^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [a^-]$$

Si on ne fait aucune hypothèse simplificatrice, on obtient une équation en $[H_3O^+]^3$.
Cependant on peut admettre que, dans le cas d'un mélange d'acide et de base faible, le pH ne peut être dans les domaines extrêmes. Par conséquent, $[H_3O^+]$ **et** $[OH^-]$ peuvent probablement être considérés négligeables devant $[bH^+]$ et $[a^-]$.
Alors, $[bH^+] = [a^-]$, et comme $[b] + [bH^+] = [a^-] + [Ha]$, $[b] = [Ha]$

$$\text{Alors, } K_{a\ b/bH^+} \cdot K_{aHa/a^-} = \frac{[H_3O^+][b]}{[bH^+]} \cdot \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]} = [H_3O^+]^2$$

$$\text{Donc } [H_3O^+]^2 = K_{a\ b/bH^+} \cdot K_{aHa/a^-} \Leftrightarrow pH = {}^1\!/_2\, pK_{a\ b/bH^+} + {}^1\!/_2\, pK_{a\ Ha/a^-}$$

Le pH est indépendant de la concentration.

D. pH d'un mélange d'acide et de base conjuguée (l'un ou l'autre étant apporté par un sel)

Ce mélange peut être :
- soit un mélange de type Ha/a^- (mélange d'un acide faible Ha et d'un sel d'acide faible et base forte [a^- Na^+ par exemple]) ;
- soit un mélange de type b/bH^+ (mélange d'une base faible b et d'un sel de base faible et d'acide [bH^+ X^- par exemple]).

1. Mélange de type Ha/a^-

Soient C et C' les concentrations analytiques respectives de Ha et de a^- Na^+ en mole·L^{-1}.



$$Ha + H_2O \underset{K_a}{\rightleftharpoons} a^- + H_3O^+$$

On peut concevoir le mélange de la façon suivante :
- soit Ha seul en solution. Ha est dissocié en fonction de K_a et de C. L'addition de a^- Na^+ entraîne un recul de dissociation de Ha ;
- soit a^- Na^+ seul en solution. a^- exprime sa basicité. L'addition de Ha entraîne un recul d'hydrolyse de a^-.

> ▸ **Selon les valeurs de K_a, K_b, C et C', ces reculs peuvent être tels que les concentrations à l'équilibre en Ha d'une part, en a^- d'autre part, soient égales aux concentrations analytiques *mais ce n'est pas obligatoire*. Si c'est le cas, on parle de recul total d'équilibre.**

$$[Ha] + [a^-] = C + C' \;;\quad [Na^+] = C' \;;\quad [H_3O^+] + [Na^+] = [a^-] + [OH^-] \;;$$
$$[a^-] = [H_3O^+] + C' \;;\quad [Ha] = C + C' - ([H_3O^+] + C' - [OH^-]) \;;$$
$$[Ha] = C - [H_3O^+] + [OH^-].$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]}.$$

Si on ne fait aucune hypothèse simplificatrice, on obtient une équation en $[H_3O^+]^3$.
Cependant on peut admettre que, comme dans le cas précédent, puisque l'on a un mélange acide et base et que, de plus ici, ces deux protolytes appartiennent au **même couple** :
$[H_3O^+]$ est négligeable devant $[Na^+]$ et $[OH^-]$ est négligeable devant $[a^-]$.
Donc $[H_3O^+] + [Na^+] = [a^-] + [OH^-]$ devient $[Na^+] = [a^-]$.
Dans ce cas, les concentrations à l'équilibre sont égales aux concentrations analytiques.

> ▸ Le recul total d'équilibre n'est pas autre chose que le corollaire de $[H_3O^+]$ négligeable devant $[Na^+]$ et $[OH^-]$ négligeable devant $[a^-]$.

Alors $[a^-]_{eq} = C'$; $[Ha]_{eq} = C$.

Donc $K_a = \dfrac{[H_3O^+][a^-]}{[Ha]} \Leftrightarrow pH = pK_a + \log \dfrac{[a^-]}{[Ha]} = pH = pK_a + \log \dfrac{[C']}{[C]}$

Seul le **recul total** d'équilibre où $[a^-]_{eq} \sim C'$ et $[Ha]_{eq} \sim C$ permet d'écrire que $[a^-]/[Ha] = C'/C$. Selon le domaine de pH, **ou bien** $[H_3O^+]$ **ou bien** $[OH^-]$ pourra être négligeable. On pourra situer la zone de pH : par exemple : zone acide ; on néglige $[OH^-]$.
Pour situer le pH, on utilisera les approximations : $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ négligeables :
- pour situer : **inexact**, mais permet la **prévision** ;
- approximations acceptables si les concentrations sont « suffisantes ».

1er exemple :

$K_a = 10^{-5}$ $(K_b \cdot 10^{-9})$

– Concentration analytique de $Ha = C = 5 \cdot 10^{-3}$ M
– Concentration analytique de $a^-Na^+ = C' = 3 \cdot 10^{-3}$ M

Situons approximativement le pH :

$$10^{-5} = [H_3O^+] \, \frac{3 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [H_3O^+] = 1{,}67 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$[OH^-]$ est négligeable.
$[H_3O^+] + [Na^+] = [a^-] + [OH^-]$ devient $[a^-] = [H_3O^+] + C'$;
$[Ha] = C - [H_3O^+]$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\big[[H_3O^+] + C'\big]}{C - [H_3O^+]} \; ; \quad K_a = \frac{[H_3O^+]\big[[H_3O^+] + 3 \cdot 10^{-3}\big]}{5 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]} \; ;$$

$[H_3O^+] = 1{,}65 \cdot 10^{-5}$ M pH = 4,78 $[Ha]_{eq} \sim C$.

Dans ce cas effectivement, le recul d'équilibre est « total » (c'était prévisible : si Ha était seul en solution à $C = 5 \cdot 10^{-3}$ M, compte tenu de son K_a, on pourrait négliger sa dissociation, à plus forte raison en présence de a^-Na^+).

2e exemple :

$K_a = 10^{-2{,}5}$ (K_a relativement élevé)

– Concentration analytique de $Ha = C = 5 \cdot 10^{-3}$ M
– Concentration analytique de $a^-Na^+ = C' = 3 \cdot 10^{-3}$ M

Situons approximativement le pH :

$$10^{-2,5} = [H_3O^+] \cdot \frac{3 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow [H_3O^+] = 5,27 \cdot 10^{-3}\ M$$

$[H_3O^+]$ n'est pas négligeable devant $[Na^+]$; on peut prévoir, compte tenu du pK_a, que le pH se situera en zone acide ; $[OH^-]$ est négligeable.

$[H_3O^+] + [Na^+] = [a^-]$; $[Na^+] = 3 \cdot 10^{-3}$ M ; $[Ha] + [a^-] = 8 \cdot 10^{-3}$ M

$$10^{-2,5} = \frac{[H_3O^+]\left[[H_3O^+] + 3 \cdot 10^{-3}\right]}{5 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]}\ ;\ [H_3O^+] = 1,95 \cdot 10^{-3}\ M\ ;\ pH = 2,71.$$

$[a^-]_{eq} = 4,95 \cdot 10^{-3}$ M (concentration initiale : $3 . 10^{-3}$ M)

$[Ha]_{eq} = 5 \cdot 10^{-3} - 1,95 \cdot 10^{-3} = 3,05 \cdot 10^{-3}$ M

(concentration initiale : $5 \cdot 10^{-3}$ M)

Le recul d'équilibre est loin d'être total. Mais il y a bien recul d'équilibre. En effet, si on compare cette situation d'équilibre à celle d'une solution de H*a* seul :

- si H*a* était seul en solution dans de l'eau pure $C = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $K_a = 10^{-2,5}$. La concentration en protons $[H_3O^+] = 2,7 \cdot 10^{-3}$ M et $[Ha]_{eq} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ M ;
- la situation d'équilibre décrite ci-dessus montre que, en présence de $3 \cdot 10^{-3}$ M de a^- Na^+, $[Ha]_{eq} = 3,05 \cdot 10^{-3}$ M, $[Ha]_{eq(mélange)} > (Ha]_{eq\ (seul)}$, **il y a bien recul de dissociation de H*a* dans le mélange, mais H*a* est encore dissocié de façon importante**.

S'il ne se dissociait pas, $[Ha]_{eq}$ serait $= 5 \cdot 10^{-3}$ M ; il faudrait apporter une plus grande quantité de a^-Na^+ (*cf.* exercice 12, série 1, p. 57).

3e exemple :

$K_a = 10^{-11}$ (K_b relativement grand $= 10^{-3}$)

– Concentration analytique en H*a* $= 5 \cdot 10^{-3}$ M

– Concentration analytique en $a^-Na^+ = 3 \cdot 10^{-3}$ M, $[Na^+] = C' = 3 \cdot 10^{-3}$ M

$[H_3O^+] + [Na^+] = [a^-] + [OH^-]$; le pH se situera en zone alcaline : on ne peut négliger $[OH^-]$, par contre on négligera $[H_3O^+]$.

$[Na^+] = [a^-] + [OH^-]$; $[a^-] = C' - [OH^-]$; $[Ha] = C + [OH^-]$

$$10^{-11} = \frac{10^{-14}}{(OH^-)} \cdot \frac{\left[3 \cdot 10^{-3} - [OH^-]\right]}{\left[5 \cdot 10^{-3} + [OH^-]\right]}\ ;$$

$[OH^-] = 4,64 \cdot 10^{-4}$ M ; $[H_3O^+] = 10^{-10,67}$ M

$[a^-] = 3 \cdot 10^{-3} - 0,464 \cdot 10^{-3} = 2,54 \cdot 10^{-3}$ M ; $[Ha] = 5,46 \cdot 10^{-3}$ M

Il y a bien recul d'hydrolyse de *a*.

En effet si a^- est seul en solution : $C' = 3 \cdot 10^{-3}$ M ; $K_a = 10^{-11}$ ($K_b = 10^{-3}$) ;

$[OH^-] = 1,30 \cdot 10^{-3}$ M ; $[a^-] = 1,70 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[a^-]_{eq}$ en présence de H*a* $> [a^-]_{eq}$ en absence de H*a*. Le recul d'équilibre n'est pas total.

2. Mélange de type b/bH⁺

Le raisonnement à mener pour ce type de mélange est analogue au mélange précédent : concentration analytique de b = C ; concentration analytique de bH^+, $X^- = C'$.



$$bH^+ + H_2O \rightleftarrows b + H_3O^+ \ ; \quad K_a = [H_3O^+] \frac{b}{[bH^+]} \ ;$$

avec $[b] + [bH^+] = C + C'$; $[X^-] = C'$; $[H_3O^+] + [bH^+] = [X^-] + [OH^-]$.

Si on admet que $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant les autres espèces en solution, le recul d'équilibre peut être considéré comme total : $[bH^+]_{eq} = C'$; $[b]_{eq} = C$; $K_a = [H_3O^+] \, C/C'$.

$$\text{Constante} = \frac{[bH^+][OH^-]}{[b][H_2O]}$$

III. Neutralisation

La réaction de neutralisation est utilisée comme réaction de titrage pour le dosage :

- d'un acide à l'aide d'une base (Réactif titrant) ;
- d'une base à l'aide d'un acide (Réactif titrant).

Les réactifs titrants les plus habituellement utilisés sont des protolytes forts.

Réaction de neutralisation :



un acide : $Ha + H_2O \underset{K_{a1}}{\rightleftarrows} a^- + H_3O^+$



on ajoute une base : $b + H_2O \underset{K_{b2}}{\rightleftarrows} bH^+ + OH^-$



$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O \text{ avec } K = \frac{[H_2O]^2}{[H_3O^+][OH^-]} = 10^{14}$$

(a^-, bH^+) est le sel, produit de la réaction $Ha + b \rightarrow$ sel + eau

La formation de H_2O est une réaction totale, immédiate, ce qui n'exclut pas que le produit ionique de l'eau soit impérativement respecté $[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$.

A. Neutralisation d'un acide fort HA par une base forte B



- $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$

  Si $\mathbf{C_A}$ est la concentration analytique en HA en $mol \cdot L^{-1}$ et $\mathbf{V_A}$ le volume introduit en mL, la quantité de protons H_3O^+ apportée est égale à $\mathbf{C_A V_A}$ mmol.



- $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$; $\mathbf{C_B}$ $mol \cdot L^{-1}$; $\mathbf{V_B}$ mL

  La quantité de OH^- apportée est égale à $\mathbf{C_B V_B}$ mmol.



  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$: la réaction de neutralisation est totale.

Pour calculer le pH, il faut s'interroger sur :

- la **nature** des ions en excès H_3O^+ ou OH^- ;
- la **quantité** **et** le **volume** total de la solution de mélange.

On exprimera donc $[H_3O^+]$ **ou** $[OH^-]$.

> **Exemple :**
>
> On mélange 50 mL de solution de HNO_3 0,036 M avec 25 mL de solution de KOH 0,042 M, quel est le pH ?
>
> 
>
> $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$; quantité de H_3O^+ apportée :
>
> $50 \cdot 0{,}036 = 1{,}8$ mmol.
>
> 
>
> $KOH + H_2O \rightarrow K^+ + OH^-$; quantité de OH^- apportée :
>
> $25 \cdot 0{,}042 = 1{,}05$ mmol.
>
> Quantité de H_3O^+ neutralisée par $OH^- = 1{,}05$ mmol. ;
>
> quantité de H_3O^+ restante $= 0{,}75$ mmol.
>
> Volume du mélange 75 mL $\Rightarrow [H_3O^+] = 0{,}01$ M $\Rightarrow$ pH $= 2{,}00$;

B. Neutralisation d'un acide faible H*a* par une base forte B

Neutralisation d'un monoacide faible par une base forte :



$$Ha + H_2O \rightleftharpoons a^- + H_3O^+$$



$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

Soient *x* mL et *y* mL, les volumes introduits respectivement de H*a* et de B.
Soient Ca et Cb les concentrations analytiques de H*a* et de B.
X mL de H*a* de molarité Ca → *x* Ca mmol. de H_3O^+
Y mL B de molarité C_B →, *y* C_B mmol. de OH^-

Trois cas sont possibles :

- ***x* Ca = *y* C (point d'équivalence)** ; le sel peut être considéré comme seul en solution. BH^+, acide conjugué d'une base forte est de force nulle
  
  $a^- + H_2O \rightleftharpoons Ha + OH^-$
  Le pH est celui d'une solution de base faible de concentration $\frac{y\,C_b}{x+y}$
- ***x* Ca > *y* C_B (excès de H*a*)** ; l'excès de H*a* = *x* Ca − *y* C_B.
  Quantité de *a* BH^+ formée = *y* C_B.
  Le pH est celui d'un mélange de H*a* à la concentration $C_{ana} = \frac{x\,Ca - y\,C_B}{x+y}$
  et de a^-, BH^+ de $C'_{ana} = \frac{y\,C_B}{x+y}$; il y a recul d'équilibre, est-il total ?
- ***x* Ca < *y* C_B (excès de B)** ; le mélange est celui d'une base forte (l'excès de B) avec la base faible a^-, BH^+.

Exemple 1 :

Quel est le pH du mélange de 50 mL de H*a* $1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M + 25 mL de NaOH $1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M ? $pK_{a\ Ha/a^-} = 5{,}00$.

– quantité initiale de H*a* : $50 \cdot 1{,}50 \cdot 10^{-2} = 0{,}75$ mmol. ;
– quantité de $OH^- = 25 \cdot 1{,}50 \cdot 10^{-2} = 0{,}375$ mmol. ;
– quantité de a^-, Na^+ formée = 0,375 mmol. ;
– quantité de H*a* restante = 0,375 mmol. Le volume V est de 75 mL.

Le problème est celui du pH d'une solution $5 \cdot 10^{-3}$ M en H*a* **et** $5 \cdot 10^{-3}$ M en a^-, Na^+ dont le $pK_{a\ Ha/a^-} = 5{,}00$ (*cf.* p. 29).

Dans l'hypothèse où $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables, $[a^-] = [Ha]$; $[H_3O^+] = 10^{-5}$ M ;

$pH = pK_a = 5{,}00$; $[Na^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ M ($[H_3O^+]$ est bien négligeable).

Exemple 2 :

Quel est le pH du mélange de 50 mL de H*a* $1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M + 25 mL de NaOH $1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M ? $K_{a\ Ha/a^-} = 2{,}23$.

– quantité initiale de H*a* = 0,75 mmol. ; quantité de OH^- = 0,375 mmol ;
– quantité de a^-, Na^+ formée = 0,375 mmol. ; quantité de H*a* restante = 0,375 mmol. ; V= 75 mL.

Le problème est celui du pH d'une solution $5 \cdot 10^{-3}$ M en H*a* **et** $5 \cdot 10^{-3}$ M en a^-, Na^+ dont le $pK_{a\ Ha/a^-} = 2.23$ (*cf.* p. 30).

Attention : ici, compte tenu du pK_a, l'hypothèse $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ négligeables est plus qu'audacieuse. $[H_3O^+]$ serait alors égal à $5{,}89 \cdot 10^{-3}$ M ; or $[Na^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ M, $[H_3O^+]$ **n'est en aucun cas** négligeable devant $5 \cdot 10^{-3}$ M.

On peut en revanche affirmer que le pH se situera en zone acide. $[OH^-]$ est bien négligeable.

$[H_3O^+] + [Na^+] = [a^-]$; $[H_3O^+] + 5 \cdot 10^{-3} = [a^-]$; $[Ha] + [a^-] = 10^{-2}$ M

$[Ha] = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]$

$$10^{-2,23} = \frac{[H_3O^+]([H_3O^+]+5 \cdot 10^{-3})}{5 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]} \; ; \quad [H_3O^+] = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

pH = 2,65 (et non 2,23 que l'on trouve si on fait l'hypothèse fausse que $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables).

C. Courbes de neutralisation (courbes de titrage)

Pour décrire la courbe de titrage d'un acide par une base ou d'une base par un acide, on démontre la relation liant le pH et la variable x : pH = f(x) lors de l'addition du réactif titrant, la **variable x** pouvant être soit :
- le volume de réactif antagoniste (titrant) utilisé **x mL** ;
- le rapport de la quantité d'antagoniste apportée à la quantité initiale de composé à doser :

$$x = \frac{\text{Quantité antagoniste (titrant)}}{\text{quantité initiale de composé à doser}}$$

Au point d'équivalence, c'est-à-dire à la fin du dosage, le rapport quantité titrant/quantité à doser est impérativement défini par la réaction chimique : A = composé à doser, B = antagoniste (réactif titrant) :
- pour une réaction de type A + B → C ; x = 1 au point d'équivalence ;
- pour une réaction de type A + 2 B → D ; x = 2 au point d'équivalence ;
- pour une réaction de type 2 A + B → X ; x = 0,5 au point d'équivalence.

Le *point d'équivalence* est défini par la réaction chimique mise en jeu dans le titrage. En fonction du type de réaction chimique mise en jeu, le point d'équivalence pourra être obtenu pour différentes valeurs de x.
La *réaction chimique* est définie par :
- les réactifs mis en jeu ;
- et par la visualisation choisie pour la fin de réaction.

En protométrie, la visualisation repose sur :
- soit le changement de couleur (virage) d'un indicateur coloré ;
- soit l'enregistrement du pH mesuré à l'aide d'une électrode de verre.

Pour un monoacide ou une monobase, une seule réaction chimique est possible. Mais le **choix de l'indicateur coloré est fondamental** pour un dosage correct.
Un *indicateur coloré* est un composé organique ayant des propriétés acido-basiques dont les formes acide, d'une part, et basique, d'autre part, sont de *couleurs différentes*.
Le changement de couleur est lié au changement de structure lors de la protonation ou lors de l'ionisation.
Indicateur acide-base : A sous forme acide, B sous forme basique, A et B constituent le couple acide-base de $pK_{a\ ind}$:
- si A est bleu : la solution est vue bleue pour $pH \leqslant pK_{a\ ind} - 1 \left(\frac{[B]}{[A]} \leqslant \frac{1}{10}\right)$;
- si B est violet : la solution est vue violette pour $pH \geqslant pK_{a\ ind} + 1 \left(\frac{[B]}{[A]} \geqslant 10\right)$.

▸ Le changement de couleur de l'indicateur, appelé « zone d'indication » ou « zone de virage », se situe, en théorie, dans une zone de pH allant de $pK_{a\ ind} - 1$ à $pK_{a\ ind} + 1$, ou de $pK_{a\ ind} + 1$ à $pK_{a\ ind} - 1$. En pratique, on prend plutôt $pK_{a\ ind} \pm 0,8$.
Les H^+ intervenant dans leur structure, les indicateurs colorés doivent être utilisés en faible quantité afin de ne pas fausser le résultat du dosage.

Le choix de l'indicateur repose sur :
- la valeur du pH au point d'équivalence de la titration ;
- et la variation de pH autour du point d'équivalence.

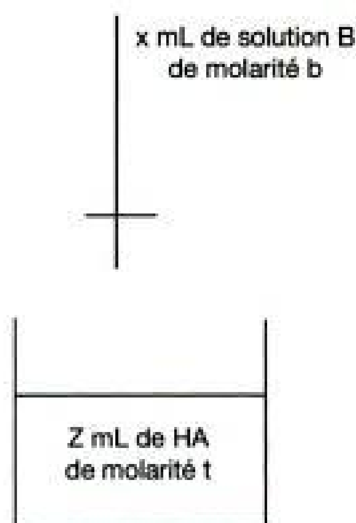
Pour toute réaction de titration, il faudra donc :
- connaître la variation ΔpH entre – 1 % et + 1 % autour du pH du point d'équivalence ;
- choisir l'indicateur adéquat en fonction de la valeur de son pK_a et de sa zone de changement de couleur dite « zone d'indication » ou « zone de virage ».

Pour choisir un indicateur, il faudrait en théorie que son $pK_{a\ ind}$ soit égal au pH au point d'équivalence. En pratique, il suffit que les deux unités de pH correspondant à $pK_{a\ ind} \pm 1$ appartiennent au domaine du pH de la solution entre – 1 % et + 1 % du point équivalent (P.E.).

▸ Description des courbes

Dans la réalité, il n'y a pas une relation à établir pour décrire une courbe mais plusieurs relations. Par exemple :
- pH initial ;
- pH = f(x) avant le point d'équivalence ;
- pH au point d'équivalence ;
- pH = g(x) après le point d'équivalence ;
- variation de pH autour du point d'équivalence (par exemple entre – 1 % et + 1 %).

1. Courbe de neutralisation monoacide fort HA par une monobase forte B



À tout *x* mL de solution de B correspond une quantité de *x*b mmol. de OH^-.

HA ayant une molarité t libère t mol. de H_3O^+ par litre.

- $x = 0$ pH = – log t
- au point équivalence $x = x_o$
  quantité base = quantité acide $\Rightarrow x_o\, b = zt \Leftrightarrow x_o = \dfrac{zt}{b}$
  pH = 7,00.

• $x < x_0$ *avant le point d'équivalence*
Il reste zt – x b mmol. de H_3O^+ dans un volume de $(z + x)$ mL

$$[H_3O^+] = \frac{zt - xb}{z + x} \Leftrightarrow pH = \log \frac{z + x}{zt - xb}$$

• $x > x_0$ *après le point d'équivalence*
Le nombre de OH^- en excès est égal à xb – zt mmol. dans un volume de $(z + x)$ mL.

$$[OH^-] = \frac{xb - zt}{z + x} \Leftrightarrow pH = 14 + \log \frac{xb - zt}{z + x}$$

▸ Étude de la variation de pH entre – 1 % et + 1 % du point d'équivalence

• **à – 1 %** : il reste en solution 1/100 de la quantité à doser de H_3O^+, soit $\frac{zt}{100}$ mmol.

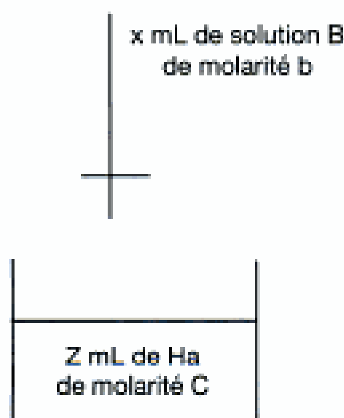
Le volume est de ~ $(z + x_0)$ mL $= z + \frac{zt}{b}$

$$[H_3O^+] = \frac{zt}{100 \cdot z\left(\frac{b + t}{b}\right)} = \frac{bt}{100 \cdot (b + t)}$$

• **à + 1 %** : quantité de OH^- introduite en excès = 1/100 de la quantité nécessaire pour obtenir le point d'équivalence $\frac{zt}{100}$

Le volume est de ~ $(z + x_0)$ mL $\quad [OH^-] = \frac{bt}{100\ (b + t)} \quad \Delta$ pH ?

2. Courbe de neutralisation d'un monoacide faible Ha par une base forte B



À tout x mL de base forte introduite correspond une quantité xb mmol. de OH^-.

• $\boldsymbol{x = 0}$ si $C > 10^4$ Ka ;
$[H_3O^+] = \sqrt{K_aC}$, sinon $[H_3O^+] = \dfrac{-K_a + \sqrt{K_a^{\,2} + 4CK_a}}{2}$

• *au point d'équivalence* $\boldsymbol{x = x_0}$: il est obtenu quand $zt = x_0b$; $x_0 = \frac{zt}{b}$; on est en présence du sel d'acide faible et de base forte uniquement. Le pH

est celui de la base faible (a^-, BH^+) de concentration **C'** liée à la concentration initiale C de l'acide de façon telle que $C' = C \dfrac{z}{z + x_0}$

Si $C' \geq 10^4\ K_b$, $[OH^-] = \sqrt{K_b C'}$, sinon $[OH^-] = \dfrac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4CK_b}}{2}$.

pH initial et pH au point d'équivalence sont calculés de **façon rigoureuse** ;

- *avant le point d'équivalence* $x < x_0$

pH = f(*x*) : on est en présence d'un mélange H*a* + a^-, BH^+

– quantité base introduite = *x*b meq (mmol.) de OH^-,

– quantité H*a* transformé en a^-, BH^+ = *x*b mmol.,

– quantité de H*a* restant zC – *x*b mmol. ;

$$pH = pK_a + \log \frac{\frac{xb}{z+x}}{\frac{zC - xb}{z+x}} = pK_a + \log \frac{xb}{zC - xb}$$

Rapport des concentrations = rapport des quantités. Le volume V est le même dans les deux cas (il s'agit de la même solution).

À demi-neutralisation $x = \dfrac{x_0}{2}$; $xb = \dfrac{zC}{2}$

Si K_a comme K_b ne sont ni trop grands ni trop petits, on a recul complet d'équilibre et $pH = pK_a$.

pH à demi-neutralisation n'est égal à pK_a que si le recul d'équilibre est complet : ($pH = pK_a$ si $[a^-]_{eq} = [Ha]_{eq}$)

- *après le point d'équivalence* $x > x_0$: on est en présence d'un mélange base faible a^-, BH^+ + base forte BH^+ + OH^-.

Pour décrire l'ensemble du domaine, on considère que la base forte impose son pH.

$$[OH^-] \text{ en excès} = \frac{xb - zt}{x + z} \Leftrightarrow pH = 14 + \log \frac{xb - zt}{x + z}$$

▸ **Étude du pH autour du point d'équivalence**

- **à – 1 %** : hypothèse d'un recul total d'équilibre (hypothèse suffisante ici) :

quantité H*a* restant $\dfrac{zt}{100}$; quantité a^-Na^+ formée $\dfrac{99\ zt}{100}$

$$pH = pK_a + \log \frac{\frac{99\ zC}{100}}{\frac{zC}{100}} \; ; \quad pH = pK_a + 2$$

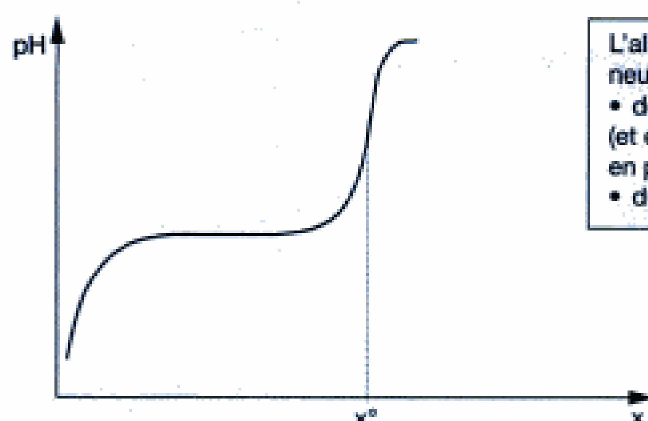
- **à + 1 %** : quantité de OH^- introduite en excès = $\dfrac{zt}{100}$.

Mélange a^-Na^+ + OH^-. On suppose que la base forte impose son pH.

$$[OH^-] = \frac{\frac{zC}{100}}{z + x_0} \; ; \; x_0 = \frac{zC}{b} \; ;$$

$$[OH^-] = \frac{zC}{100\ (z + \frac{zC}{b})} = \frac{Cb}{100\ (b + C)} \Leftrightarrow pH = 12 + \log \frac{Cb}{b + C}$$

Allure de la courbe de neutralisation :



L'allure des courbes de neutralisation est fonction :
- de la concentration en acide (et en base) mise en présence l'une de l'autre
- du pK_a du couple

D. Neutralisation d'un mélange d'acides

Pour que l'on puisse prétendre titrer séparément les deux acides Ha_1 et Ha_2, présents dans une même solution, il faut que l'on puisse avoir simultanément neutralisé Ha_1 sans avoir commencé à neutraliser l'acide Ha_2. Il faut qu'il existe un domaine de pH où ces deux situations soient possibles.
En pratique, on considèrera que l'on peut titrer séparément les deux acides si Ha_1 peut être neutralisé à plus de 99 % tandis que Ha_2 l'est à moins de 1 %.
Soit : Ha_1 de C_1 $mol \cdot L^{-1}$ et de K_{a1} et Ha_2 de C_2 $mol \cdot L^{-1}$ et de K_{a2}

À quelle condition les titrages seront-ils séparés ?

Soit Ha_1, le 1er acide à être neutralisé : on veut que simultanément Ha_1 soit neutralisé à plus de 99 % ; donc $\frac{[a_1^-]}{[Ha_1]} > 99$.

Et Ha_2 est neutralisé à moins de 1 %, donc $\frac{[a_2^-]}{[Ha_2]} < \frac{1}{99}$.

Comme $\frac{[a^-]}{(Ha)} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$, la concentration en (H_3O^+) doit donc être telle que :

$$\frac{K_{a_1}}{[H_3O^+]} > 99 \quad \textbf{et} \quad \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]} < \frac{1}{99}$$

$$99 \cdot K_{a2} < [H_3O^+] < \frac{K_{a_1}}{99} \ ; \quad 10^4 < \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \ ; \quad \mathbf{K_{a1} > 10^4\, K_{a2}}$$

L'hypothèse était Ha_1 : le premier acide neutralisé ⇒ l'acide le plus fort est neutralisé le premier.
Si c'était l'inverse, cela voudrait dire que le sel de l'acide le plus faible se trouverait en présence d'un acide plus fort et, dans ce cas, que se passerait-il ?

E. Déplacement d'un acide de ses sels



$$a_2^-, Na^+ + Ha_1 \rightleftharpoons a_1^-, Na^+ + Ha_2$$
$$a_2^- + Ha_1 \rightleftharpoons a_1^- + Ha_2$$

$$K = \frac{[a_1^-]_{eq}\,[Ha_2]_{eq}}{[a_2^-]_{eq}\,[Ha_1]_{eq}} \qquad K = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

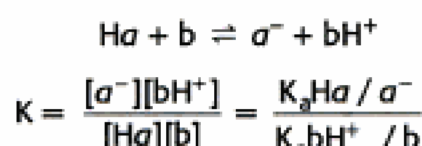
$$a_2^-, Na^+ + Ha_1 \underset{K}{\rightleftharpoons} a_1^-, Na^+ + Ha_2$$

La réaction peut être totale si $\frac{[a_1^-]}{[Ha_1]} > 99$ et si $\frac{[Ha_2]}{[a_2^-]} > 99$.

Comme $K = \frac{[a_1^-][Ha_2]}{[a_2^-][Ha_1]}$, la réaction peut être totale si $K > 10^4$ (99^2).

Or $K = \frac{Ka_1}{Ka_2} > 10^4$. On retrouve bien sûr la même conclusion que précédemment : $\mathbf{K_{a1} > 10^4\,K_{a2}}$.

F. Neutralisation d'un acide faible H*a* par une base faible b



$$Ha + b \rightleftharpoons a^- + bH^+$$

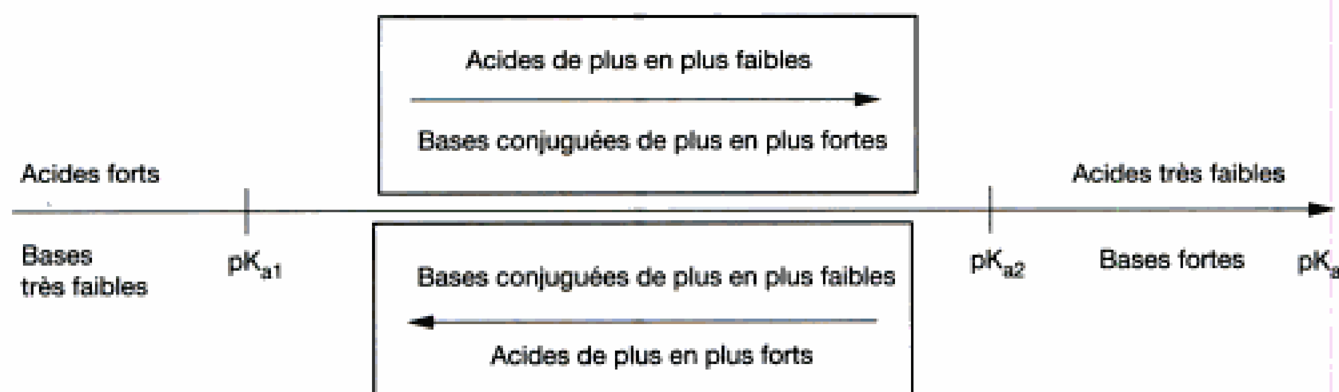
$$K = \frac{[a^-][bH^+]}{[Ha][b]} = \frac{K_a Ha / a^-}{K_a bH^+ \ / b}$$

Réaction totale si $\frac{[a_1^-]}{[Ha_1]} > 99$ **et simultanément** $\frac{[bH^+]}{[b]} > 99$.

$$\frac{K_{a_1}}{[H_3O^+]} = \frac{[a^-]}{[Ha]} \ ; \quad \frac{[bH^+]}{[b]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}}$$

$$\left.\begin{array}{l} \Rightarrow K_{a1} > 99(H_3O^+) \\ K_{a2} < \frac{H_3O^+}{99} \end{array}\right\} 99\,K_{a2} < [H_3O^+] < \frac{K_{a_1}}{99} \ ; \quad \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} < \mathbf{10^{-4}}$$

Réaction totale si $K > 10^4$, soit si $\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} > \mathbf{10^4}$ $\quad \mathbf{pK_{a2} - pK_{a1} > 4}$



Tout acide réagit sur toute base des couples situés à droite de façon d'autant plus quantitative que l'écart entre les deux couples est plus grand. C'est bien la même condition que l'on avait par la titration des acides séparés.
$a_2^- + Ha_1$ (+ fort) donne une réaction totale $\rightarrow a_1^- + Ha_2$ si $K_{a1} > 10^4\,K_{a2}$.
a_2^- est transformé en Ha_2 : on dit que Ha_2 est déplacé de ses sels. Toutes ces réactions sont instantanées.

IV. Solutions tampons

En observant la courbe de neutralisation d'un acide faible par une base forte ou d'une base faible par un acide fort, on voit que, lorsque l'on est en présence d'un mélange acide et base conjugués du même couple (où l'un des deux est apporté par un sel), c'est-à-dire entre le début de la neutralisation et le point d'équivalence et plus particulièrement dans le domaine de pH compris entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$, le pH varie peu : ceci est dû au fait que acide et base appartiennent au **même couple**. Ces solutions constituent des solutions tampons qui se définissent comme des solutions dont :

- le pH varie peu lors de l'addition de H_3O^+ ou OH^- ;
- le pH ne varie pas par dilution.

A. Propriétés des solutions tampons

1. Influence de la dilution

Situons-nous dans le cas le plus fréquent où les concentrations à l'équilibre sont assimilables aux concentrations analytiques.
Soient C la concentration analytique de a^- et C' la concentration analytique de H*a*.

$$pH = pK_a + \log \frac{C}{C'}.$$

Si on dilue la solution, au 1/5e par exemple, la solution, les concentrations analytiques deviennent : en a^- $C_1 = \frac{C}{5}$; en Ha $C_2 = \frac{C'}{5}$; $\frac{C_1}{C_2} = \frac{C}{C'}$. Le pH reste donc constant.

2. Influence de l' addition d'ions H_3O^+

Soit par exemple une solution équimolaire 0,10 M en acide éthanoïque AcOH et 0,10 M en éthanoate de sodium AcO^-, Na^+. La solution étant relativement concentrée et le K_a relativement faible, les concentrations en solution peuvent être considérées comme égales aux concentrations analytiques. Donc, $[AcO^-] = [AcOH] = 0,10$ M $\Rightarrow pH = pK_a = 4,75$.
Si on ajoute 0,01 mol. de H_3O^+ à un litre de la solution : 0,01 mol. de AcO^- est transformée en 0,01 mol. de AcOH, les concentrations deviennent :

$$[AcO^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ M et } [AcOH] = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ M.}$$

$$pH = 4,75 + \log \frac{0,09}{0,11} = 4,66$$

La variation de pH est de 0,09 unité. Cette variation est très faible comparativement à celle que nous aurions obtenue si nous avions ajouté à un litre d'eau pure 0,01 mol. de $[H_3O^+]$. En effet le pH serait passé de 7,00 à pH = 2,00, donc nous aurions eu une variation de pH de 5 unités.

3. Influence de l'addition d'ions OH^-

Si on ajoute cette fois 0,01 mol. de $Na^+ OH^-$ à un litre de la solution, 0,01 mol. de AcOH se transforme en 0,01 mol. de $AcO^- Na^+$. K_a et C sont tels que $C_{ana.} = C_{équilibre}$.

$$[AcO^-] = 0,11\ M\ ;\quad [AcOH] = 0,09\ M\ ;\quad pH = 4,75 + \log\frac{0,11}{0,09} = 4,84$$

La variation de pH est de 0,09 unité. Cette variation est très faible comparativement à celle que nous aurions obtenue si nous avions ajouté à un litre d'eau pure 0,01 mol. de $[OH^+]$. En effet le pH serait passé de 7,00 à pH = 12,00, donc nous aurions eu une variation de pH de 5 unités.

▸ Le fait que le pH d'une solution tampon varie peu lors d'addition de H_3O^+ ou de OH^- se nomme « l'effet tampon ». Cet effet est obligatoirement limité.

Reprenons notre exemple :

- si on ajoute 0,10 mol. de H_3O^+ par litre, tout AcO^- est transformé en AcOH : on obtient un solution d'AcOH dont le pH varie lors de l'addition de H_3O^+ ;
- si on ajoute 0,10 mol. de OH^- Na^+ par litre, tout AcOH est transformé en AcO Na^+ : on obtient une solution d'AcO^- Na^+ dont le pH varie lors de l'addition de OH^-.

Dans ces deux cas, le tampon est dit *débordé*.

La capacité de ces solutions à maîtriser le pH, c'est-à-dire à exercer un effet tampon, est limitée à un certain domaine de pH caractéristique de chaque solution tampon. En effet, la faible variation de pH par addition de H_3O^+ ou OH^- n'est possible que s'il existe en solution suffisamment de chacune des deux formes.

En pratique, on estime que, pour qu'une solution contenant les formes a^- et Ha exerce un effet tampon, il faut qu'il existe au moins 10 % de a^- ou de Ha, c'est-à-dire un rapport $\frac{1}{10} < \frac{[a^-]}{[Ha]} < 10$, soit un pH **compris entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.**

Conclusion : le domaine de pH d'une solution tampon est fonction du pK_a du couple :

$$pH = pK_a - 1 \text{ lorsque } \frac{[a^-]}{[Ha]} = \frac{1}{10}\ ;\ pH = pKa + 1 \text{ lorsque } \frac{[a^-]}{[Ha]} = \frac{10}{1}$$

$pH = pK_a$ pour un mélange équimoléculaire (K_a ni trop fort, ni trop faible).

- Si le $pH < pK_a$, la solution « tamponne mieux » OH^- que H_3O^+.
- Si le $pH > pK_a$, la solution « tamponne mieux » H_3O^+ que OH^-.

Ces notions **conditionnent le choix du couple** acide et base conjugués pour constituer la solution tampon.

B. Caractéristiques des solutions tampons

1. Choix de la nature du couple acide-base

Le couple sera choisi en fonction de la valeur de son pK_a afin de répondre au domaine tampon de pH désiré.

Ainsi, on choisira par exemple :

- le couple $CH_3COOH/CH_3COO^-Na^+$ de $pK_a = 4,75$ pour le domaine 4,0 – 5,5 ;
- le couple $HCOOH/HCOO^-Na^+$ de $pK_a = 3,75$ pour le domaine 3,0 – 4,5 ;
- le couple $NH_3/NH_4^+\ Cl^-$ de $pK_a = 9,25$ pour le domaine 8,5 – 10.

2. Définition d'une solution tampon

Une solution tampon se définit par :
- la nature du couple utilisé ;
- son pH ;
- sa molarité : la molarité d'un tampon correspond à la somme des concentrations des deux formes conjuguées du couple : $[Ha] + [a^-]$.

3. Une solution tampon se caractérise par sa capacité tampon

La « capacité tampon » d'une solution tampon traduit sa capacité à « tamponner », c'est-à-dire son aptitude à s'opposer aux variations de pH lors de l'addition de H_3O^+ ou de OH^-. Cette capacité tampon est définie comme la quantité Q de protons H_3O^+ ou d'ions OH^- qui, ajoutée à 1 litre de la solution, entraîne une variation de pH de 1 unité autour du pK_a.
Cette définition a besoin de précision :
- les quantités de H_3O^+ ou de OH^- ne sont pas identiques (sauf pour un tampon équimoléculaire) ;
- la quantité « tamponnée » n'est pas indépendante du volume de solution tampon utilisé ; mais la capacité étant rapportée au litre de solution tampon, elle est la même quel que soit le volume de la solution préparée ;
- le tampon existe entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$, en conséquence la variation $\Delta pH = 1$ est à considérée autour du pK_a et non à partir du pH initial de la solution tampon utilisée.

Exemple :
Soit une solution tampon contenant « a » moles de aH et « b » moles de a^-, Na^+ par litre : le pH d'une telle solution est $pH = pK_a + \log \frac{[b]}{[a]}$

- Calculons sa capacité tampon « acide » x :

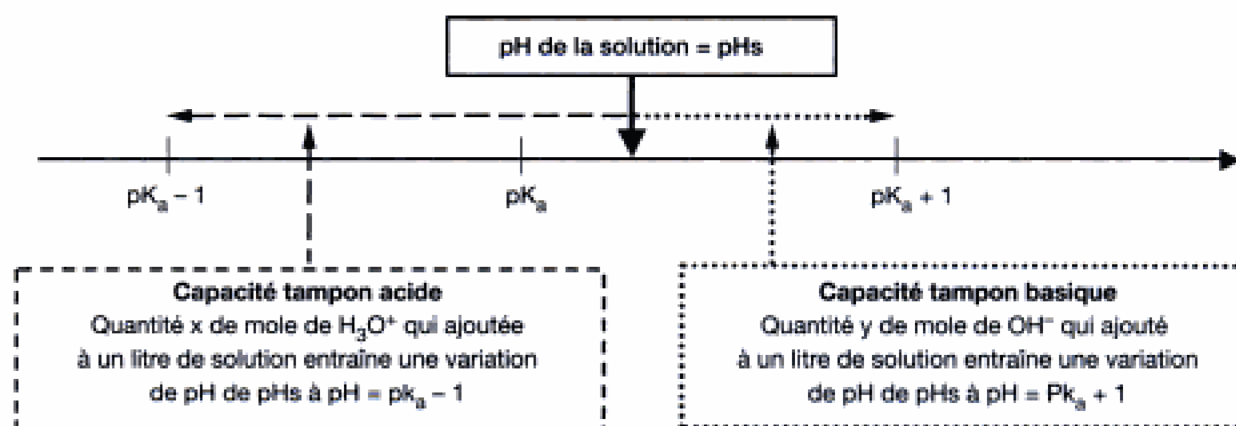
$$pH = pK_a - 1 = pK_a + \log \frac{[b-x]}{[a+x]} \Rightarrow x = \frac{10b - a}{11}$$

Cette capacité tampon n'existe que si 10b > a, c'est-à-dire si le pH de la solution tampon n'est pas inférieur à $pk_a - 1$.

- Calculons sa capacité tampon « basique » y :

$$pH = pK_a + 1 = pK_a + \log \frac{[b+y]}{[a-y]} \Rightarrow y = \frac{10a - b}{11}$$

Cette capacité tampon n'existe que si 10a > b, c'est-à-dire si le pH de la solution tampon n'est pas supérieure à $pk_a + 1$.



▸ À retenir

- Le pH et la molarité du tampon sont responsables de la capacité tampon. Le pH est responsable de la différence entre la capacité acide et la capacité alcaline :
  capacité acide = capacité alcaline lorsque $pH = pK_a$
  $pH < pK_a$: capacité alcaline > capacité acide
  $pH > pK_a$: capacité acide > capacité alcaline
- La molarité est responsable des capacités. Si on dilue, la capacité tampon est divisée par le facteur de dilution.

- *Remarque* : il existe d'autres solutions dont le pH varie peu lors de l'addition de H_3O^+ ou de OH^- comme, par exemple, les solutions de protolytes forts suffisamment concentrées :
  - HA acide fort de C = 0,5 M, pH = 0,30
    si on ajoute 0,1 $mmol \cdot L^{-1}$ H_3O^+, pH = 0,22
    si on ajoute 0,1 $mmol \cdot L^{-1}$ OH^-, pH = 0,40
  - B base forte de C = 0,5 M, pH = 13,70
    si on ajoute 0,1 $mmol \cdot L^{-1}$ H_3O^+, pH = 13,60
    si on ajoute 0,1 $mmol \cdot L^{-1}$ OH^-, pH = 13,78
    Ces solutions ne sont pas des tampons car leur pH varie avec la dilution ; elles sont parfois appelées des solutions « pseudo-tampon ».

C. Application pratique : préparation des solutions tampons

1. Questions

Les questions qui se posent sont : quels mélanges choisir ? Quelle sera la capacité tampon ? Quelles quantités utiliser ?

a. *Quels mélanges choisir ?*

On choisira les deux éléments d'un même couple H*a*/a^-, Na^+ ou b/b, H^+Cl^- permettant de se situer au pH désiré.

▸ Mélange H*a*/a^-,Na^+

- On ajoute a^-, Na^+ (solide ou en solution) à une solution aqueuse de H*a*.
- On ajoute B (NaOH) en défaut à une solution de H*a* en excès.
- On ajoute a^-, Na^+ (solide ou en solution) à une solution d'acide fort en défaut.

▸ Mélange b/bH^+, X^-

- b + bH^+, X^- (solide ou en solution).
- b en excès + HX en défaut.
- bH^+, X^- en excès + base forte en défaut.

b. *Quelle sera la capacité tampon ?*

La molarité est responsable de la capacité tampon.

c. *Quelles quantités utiliser ?*

Les quantités utilisées devront permettre de répondre aux deux notions : pH et molarité.

2. Exemple

On veut préparer une solution tampon décimolaire de pH = 4,00. On dispose de :
- solution 0,5 M HCOOH ($pK_a = 3,75$) ;
- solution 0,3 M AcOH ($pK_a = 4,75$) ;
- solutions 1 M NH_3 ($pK_a = 9,25$) ;
- solution d'acide benzoïque (C_6H_5COOH) 0,25 M ($pK_a = 4,19$) ;
- cristaux de méthanoate de sodium $HCOO^-Na^+$;
- cristaux d'éthanoate de sodium $C_2H_5COO^-Na^+$ (souvent noté AcO^- Na^+) ;
- solutions de benzoate de Na 0,2 M, de NaOH 0,2 M et HCl 0,5 M.

Quel mélange choisir ? Comment préparer 500 mL de tampon décimolaire ? Calculer la capacité tampon de la solution préparée.

3. Réponses

a. *Quel mélange choisir ?*

On choisira le couple dont le domaine de pH inclut le pH = 4,0. Dans la liste des réactifs proposés, on pourrait retenir :
- $HCOOH/HCOO^-Na^+$ ($pK_a = 3,75$ – zone tampon 3,0 – 4,5)
- $AcOH/AcO^-Na^+$ ($pK_a = 4,75$ – zone tampon 4,00 – 5,5)
- $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-Na^+$ ($pK_a = 4,19$ – zone tampon 3,44 – 4,94)

Avec une préférence pour $HCOOH/HCOO^-Na^+$ ou $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-Na^+$, la valeur de 4,00 étant trop limite avec $AcOH/AcO^-Na^+$.

b. *Comment préparer 500 mL de tampon décimolaire ?*

▸ Exemple : $HCOOH/HCOO^-Na^+$

Compte tenu des réactifs disponibles, on peut envisager une des trois solutions suivantes :
- HCOOH en solution + $HCOO^-$ Na^+ sel ;
- HCOOH + NaOH en défaut ;
- $HCOO^-$ Na^+ + HCl en défaut.

▹ HCOOH en solution + $HCOO^-Na^+$ sel

On utilisera : *x* mL de solution HCOOH 0,50 M qui apportent 0,5 *x* mmol. de HCOOH et *y* mmol. de $HCOO^-Na^+$. *x* et *y* sont tels que :
- pour répondre à la molarité (HCOOH) + ($HCOO^-$) = 0,1 M, pour un volume de 500 mL, il faut que $0,5\,x + y = 50$ mmol. ;
- pour répondre au pH = 4,00 :

$$4,00 = 3,75 + \log \frac{y}{0,5\,x}\ ;\quad \log \frac{y}{0,5\,x} = 0,25\ ;\quad \frac{y}{0,5\,x} = 1,778$$

$x = 36$ mL ; $y = 32$ mmol. = 2 176 mg ($MM_{HCOO^-Na^+} = 68,0\ g \cdot mol^{-1}$)

Pour préparer 500 mL de tampon Formiate pH = 4,00 décimolaire, on introduira :
- *36 mL solution HCOOH 0,50 M*
- *2,176 g de $HCOO^-Na^+$ cristallisé*
- *eau q.s.p. 500 mL*

▹ HCOOH + NaOH en défaut

Si on utilise les solutions HCOOH 0,5 M + NaOH 0,2 M : *x* mL de solution HCOOH 0,50 M apportent 0,5 *x* mmol. de HCOOH ; *y* mL de NaOH 0,20 M

apportent 0,2 y mmol. de OH^- qui génèrent 0,2 y mmol. de $HCOO^-Na^+$. Il doit rester un excès de HCOOH = 0,5 x – 0,2 y.

• $pH = 4{,}00 = 3{,}75 + \log \dfrac{0{,}2\,y}{0{,}5\,x - 0{,}2\,y}$; $\log \dfrac{0{,}2\,y}{0{,}5\,x - 0{,}2\,y} = 0{,}25$;

$$\frac{0{,}2\,y}{0{,}5\,x - 0{,}2\,y} = 1{,}778$$

• le tampon est décimolaire (500 mL)

Seule la solution de HCOOH apporte les éléments du Σ $HCOOH/HCOO^-$
0,5 x = 50 mmol. ; x = 100 mL ; y = 160 mL

Pour préparer 500 mL de tampon Formiate décimolaire de pH = 4,00 on mélange :
- *100 mL de solution HCOOH 0,5 M*
- *160 mL de solution NaOH 0,2 M*
- *eau q.s.p. 500 mL (240 mL)*

▷ $HCOO^-\ Na^+$ + HCl en défaut

$HCOO^-Na^+$ cristallisé + HCl 0,5 M ; x mmol. de $HCOO^-Na^+$ apportent les éléments du Σ $HCOOH/HCOO^-$; y mL HCl 0,5 M apportent 0,5 y mmol. de H_3O^+ qui génèrent 0,5 y mmol. de HCOOH. Il doit rester du Formiate : x – 0,5 y mmol. de $HCOO^-Na^+$.

Pour préparer le tampon, on mélange :
- *x = 50 mmol., c'est-à-dire 3 400 mg de $HCOO^-Na^+$*
- *y = 36 mL HCl 0,5 M*
- *eau q.s.p. 500 mL (464 mL)*

▶ $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-Na^+$ (tampon benzoïque 10^{-1} M)

À partir de solution *acide benzoïque + solution benzoate* :
- 121,5 mL de solution C_6H_5COOH 0,25 M ;
- 98,1 mL de solution $C_6H_5COO^-Na^+$ 0,20 M ;
- eau q.s.p. 500 mL (280,4 mL).

À partir de solution *acide benzoïque + NaOH* :
- 200 mL de solution C_6H_5COOH 0,25 M ;
- 98 mL de solution NaOH 0,20 M ;
- eau q.s.p. 500 mL (202 mL) ;

À partir de solution *benzoate de sodium + HCl* :
- 250 mL de solution $C_6H_5COO^-Na^+$ 0,20 M ;
- 60,8 mL solution HCl 0,50 M ;
- eau q.s.p. 500 mL (189,2 mL).

c. *Calculer la capacité tampon de chacune des solutions préparées*

Quel que soit le procédé de préparation, les capacités acide et basique sont uniques pour une solution de pH donné et de molarité donnée préparée à partir d'un couple donné.

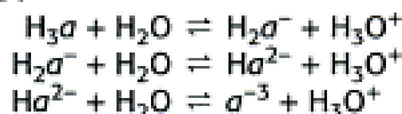
Pour la solution formique, on montrera que :
- sa capacité acide est de 54,9 mmol. de protons par litre ;
- sa capacité alcaline est de 26,9 mmol. d'ions hydroxydes par litre.

Pour la solution benzoïque on montrera que :
- sa capacité acide est de 30,15 mmol. de protons par litre ;
- sa capacité alcaline est de 51,66 mmol. d'ions hydroxydes par litre.

■ *Dans le cas de la solution formique, la capacité acide est supérieure à la capacité alcaline. Ceci est en accord avec le fait que le pH imposé est > pK_a ; dans le cas de la solution benzoïque, c'est l'inverse : la capacité acide est inférieure à la capacité alcaline car le pH imposé est < pK_a*

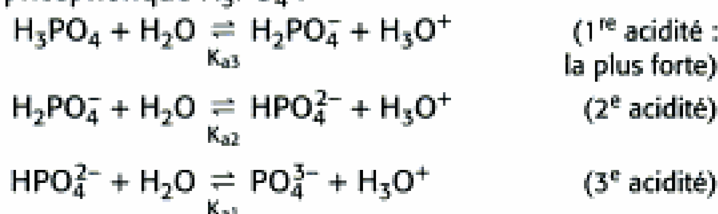
V. Polyacides

Un polyacide faible H_na possède plusieurs protons libérables consécutivement. Aux n acidités correspondent n constantes d'équilibre de K_{a1} à K_{an}. Par exemple, pour H_3a :



$$H_3a + H_2O \rightleftharpoons H_2a^- + H_3O^+$$
$$H_2a^- + H_2O \rightleftharpoons Ha^{2-} + H_3O^+$$
$$Ha^{2-} + H_2O \rightleftharpoons a^{-3} + H_3O^+$$

Trois équilibres, trois constantes d'équilibre. La nomenclature définie par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) donne à n de K_{an} le nombre de protons dans la forme acide du couple. Si on prend l'exemple de l'acide phosphorique H_3PO_4 :



$$H_3PO_4 + H_2O \underset{K_{a3}}{\rightleftharpoons} H_2PO_4^- + H_3O^+ \quad \text{(1}^{\text{re}}\text{ acidité : la plus forte)}$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \underset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} + H_3O^+ \quad \text{(2}^{\text{e}}\text{ acidité)}$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \underset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-} + H_3O^+ \quad \text{(3}^{\text{e}}\text{ acidité)}$$

$K_{a3} = 10^{-2,23}$; $K_{a2} = 10^{-7,21}$; $K_{a1} = 10^{-12,32}$

Mais l'habitude persiste de donner à n de K_{an} le numéro de l'acidité. La 1re acidité (la plus forte) $K_{a1} = 10^{-2,23}$; la 2e acidité $K_{a2} = 10^{-7,21}$; la 3e acidité $K_{a3} = 10^{-12,32}$. Quoiqu'il en soit, on lit habituellement : « les pK_a sont respectivement 2,23 ; 7,21 ; 12,32 » ce qui signifie impérativement que :

- la première acidité a pour $K_a = \mathbf{10^{-2,23}}$ correspond au couple $\mathbf{H_3PO_4/H_2PO_4^-}$;
- la deuxième acidité a pour $K_a = \mathbf{10^{-7,21}}$ correspond au couple $\mathbf{H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}}$;
- la troisième acidité a pour $K_a = \mathbf{10^{-12,32}}$ correspond au couple $\mathbf{HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}}$.

Quelques exemples de polyacides

	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Acides minéraux			
H_2S	7,0	14,0	
H_3PO_4	2,23	7,21	12,32
CO_2 (H_2CO_3)	6,35	10,25	
Acides organiques			
Acide oxalique $(COOH)_2$	1,25	4,28	
Tartrique $(CHOH.COOH)_2$	3,04	4,37	
Succinique $(CH_2COOH)_2$	4,19	5,48	
Adipique $((CH_2)_2–COOH)_2$	4,42	5,41	
Citrique $COOH–CH_2–C(OH,COOH)–CH_2COOH$	2,94	4,14	5,82

A. pH de solution de polyacide, seul en solution aqueuse

Prenons un exemple : diacide H_2a.



$$H_2a + H_2O \underset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} Ha^- + H_3O^+$$



$$Ha^- + H_2O \underset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} a^{2-} + H_3O^+$$

Espèces en solution : H_3O^+, Ha^-, a^{2-}, OH^-, H_2a.

On cherche la relation $[H_3O^+] = f(C, K_{a1}, K_{a2}, K_e)$;
$[H_3O^+] = [Ha^-] + 2\,[a^{2-}] + [OH^-]$; $C_{mol\cdot L^{-1}} = [H_2a] + [Ha^-] + [a^{2-}]$.

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][Ha^-]}{[H_2a]} \quad ; \quad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][a^{2-}]}{[Ha^-]}$$

Si on néglige dissociation de l'eau, $[H_3O^+] = [Ha^-] + 2\,[a^{2-}]$
Les 3 formes H_2a, Ha^-, a^{2-} sont liées entre elles par les K_a et $[H_3O^+]$.

$$[H_2a] = [Ha^-]\,\frac{[H_3O^+]}{K_{a_1}} \quad ; \quad [Ha^-] = [a^{2-}]\,\frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} \quad ; \quad [H_2a] = [a^{2-}]\,\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}}$$

$$[H_3O^+] = [a^{2-}]\left[\frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + 2\right] \quad ; \quad C = [a^{2-}]\left[\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + 1\right]$$

$$\frac{C}{[H_3O^+]} = \frac{1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \dfrac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}}}{2 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_{a_3}}}$$

$[H_3O^+]^3 + K_{a1}[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]\,[K_{a1}K_{a2} - CK_{a1}] - 2\,CK_{a1}K_{a2} = 0$. Sans négliger la dissociation de l'eau, on aurait une équation en $[H_3O^+]^4$.
Quelles simplifications envisager ?

– Si les acidités sont suffisamment différentes on peut considérer que seule l'acidité la plus forte s'exprime.

> **Exemple :** pH d'une solution de polyacide minéral comme H_3PO_4
> $K_{a3} = 10^{-2,23}$; $K_{a2} = 10^{-7,21}$; $K_{a1} = 10^{-12,32}$; $K_{a3} \gg K_{a2} \gg K_{a1}$
> H_3PO_4 se comporte comme un monoacide de $K_a = 10^{-2,23}$, de concentration C. On calculera le pH d'une solution de H_3PO_4 comme pour une solution d'un monoacide de $K_a = 10^{-2,23}$et de concentration C. Il est donc évident, compte tenu de l'importance du K_a, que l'on ne pourra pas négliger la dissociation de l'acide (il faudrait $C > 10^4 \cdot 10^{-2,23}$… ce ne sera jamais le cas).

– Si les acidités sont proches, la deuxième acidité pourra s'exprimer lorsque le diacide est seul en solution aqueuse, selon les importances respectives de la concentration C, et des deux K_a.

Les polyacides sont utilisés, en solution, essentiellement en présence de leur(s) sel(s). Il est très utile de savoir prévoir les formes en solution selon le pH, afin de s'affranchir des formes présentes à des concentrations négligeables. C'est dans ce but que l'on étudiera le diagramme de distribution des espèces d'une part pour des polyacides dont les acidités sont titrables séparément et d'autre part pour les polyacides dont les acidités sont proches. Une différence importante existe entre les deux.

B. Diagramme de distribution des espèces phosphoriques

H_3PO_4 peut exister sous les 4 formes H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}.
Étudions les fractions α de chacune des formes en fonction du pH :

$$\alpha = \frac{\text{concentration en l'espèce donnée}}{\text{concentration analytique totale}}$$

À chaque forme correspond un α, noté α_n. L'indice n représente le nombre de protons existant dans l'espèce étudiée ; ainsi :

$$\alpha_3 = \frac{[H_3PO_4]}{C} \quad ; \quad \alpha_2 = \frac{[H_2PO_4^-]}{C} \quad ; \quad \alpha_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C} \quad ; \quad \alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{C}$$

Comme $[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = C$;
$\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0 = 1$

1. $\alpha_3 = \dfrac{[H_3PO_4]}{C}$

Exprimons toutes les formes de H_3PO_4 par rapport à la forme H_3PO_4 :

$$[H_2PO_4^-] = \frac{10^{-2,23}}{(H_3O^+)}[H_3PO_4]\ ; \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{10^{-7,21}}{(H_3O^+)}[H_2PO_4^-]\ ;$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{10^{-7,21}.10^{-2,23}}{(H_3O^+)^2}[H_3PO_4]$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{10^{-12,32}[HPO_4^{2-}]}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-7,21}.10^{-2,23}.10^{-12,32}}{[H_3O^+]^3}[H_3PO_4]$$

$$C = [H_3PO_4]\left[1+\frac{10^{-2,23}}{[H_3O^+]}+\frac{10^{-9,44}}{[H_3O^+]^2}+\frac{10^{-21,76}}{[H_3O^+]^3}\right]$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{\left[1+\frac{10^{-2,23}}{[H_3O^+]}+\frac{10^{-9,44}}{[H_3O^+]^2}+\frac{10^{-21,76}}{[H_3O^+]^3}\right]}$$

2. $\alpha_2 = \dfrac{[H_2PO_4^-]}{C}$

Exprimons chacune des formes par rapport à $[H_2PO_4^-]$:

$$[H_3PO_4] = \frac{[H_3O^+]}{10^{-2,23}}[H_2PO_4^-]\ ; \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{10^{-7,21}}{[H_3O^+]}[H_2PO_4^-]\ ;$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{10^{-12,32}.10^{-7,21}}{[H_3O^+]^2}[H_2PO_4^-]$$

$$\alpha_2 = \frac{H_2PO_4^-}{[H_2PO_4^-]\left[\frac{H_3O^+}{K_{a_1}}+1+\frac{K_{a_2}}{H_3O^+}+\frac{K_{a_3}K_{a_2}}{[H_3O^+]^2}\right]}\ ;$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{H_3O^+}{10^{-2,23}}+1+\frac{10^{-7,21}}{[H_3O^+]}+\frac{10^{-19,53}}{[H_3O^+]^2}}$$

3. $\alpha_1 = \dfrac{[HPO_4^{2-}]}{C}$

$$[H_3PO_4] = \frac{H_3O^+}{10^{-2,23}}.\frac{H_3O^+}{10^{-7,21}}[HPO_4^{2-}]\ ; \quad [H_2PO_4^-] = \frac{[H_3O^+]}{10^{-7,21}}[HPO_4^{2-}]$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{10^{-12,32}}{H_3O^+}[HPO_4^{2-}]\ ;$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{\left[\frac{[H_3O^+]^2}{10^{-2,23}.10^{-7,21}}+\frac{[H_3O^+]}{10^{-7,21}}+1+\frac{10^{-12,32}}{[H_3O^+]}\right]}$$

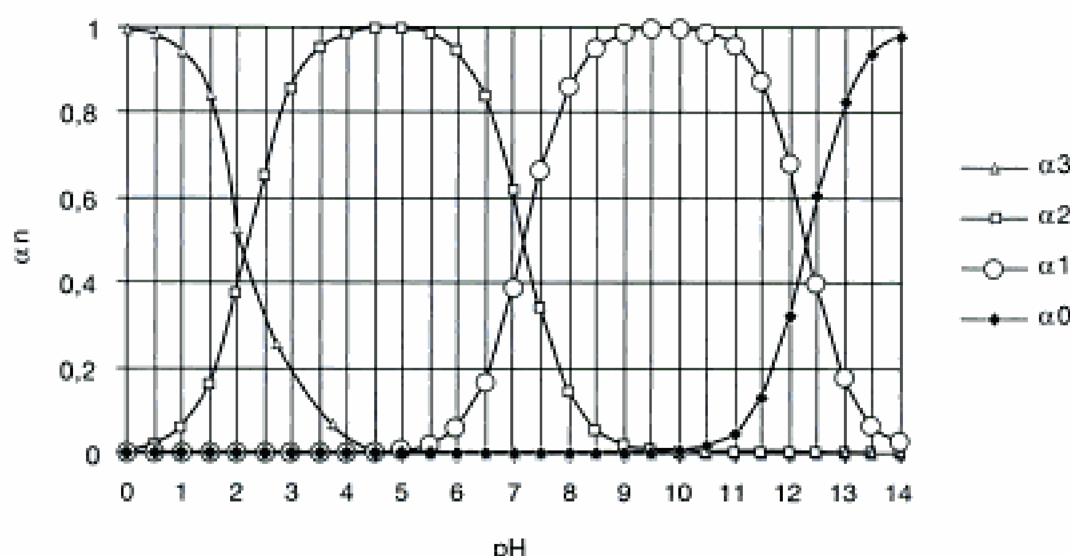
4. $\alpha_0 = \dfrac{[PO_4^{3-}]}{C}$

(même raisonnement)

$$\alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{[PO_4^{3-}]\left[\dfrac{[H_3O^+]^3}{10^{-21,76}} + \dfrac{[H_3O^+]^2}{10^{-19,53}} + \dfrac{[H_3O^+]}{10^{-12,32}} + 1\right]} \;;$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{\left[\dfrac{[H_3O^+]^3}{10^{-21,76}} + \dfrac{[H_3O^+]^2}{10^{-19,53}} + \dfrac{[H_3O^+]}{10^{-12,32}} + 1\right]}$$

Traçons les courbes $\alpha_n = f(pH)$:



Nous pouvons conclure et retenir que lorsque :

- pH < 4,72, les seules espèces mesurables en solution sont celles appartenant au couple $H_3PO_4/H_2PO_4^-$;
- 4,72 < pH < 9,76, les seules espèces mesurables en solution sont celles appartenant au couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$;
- pH > 9,76, les seules espèces mesurables en solution sont celles appartenant au couple HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

Attention : ces courbes signifient que, si on donne au pH une valeur x, les α prennent les valeurs représentées ; par exemple : 0 < pH < 5 ; α_3 prend la valeur correspondante.
Cela ne signifie pas que le pH est créé par H_3PO_4 mis seul en solution pour toutes les valeurs. Si C est la concentration analytique de H_3PO_4, $\alpha_3 = 1$ signifie que :

$$[H_2PO_4^-] \leqslant \frac{C}{100} \;;\quad 10^{-2,23} = \frac{[H_3O^+]\dfrac{C}{100}}{C} \;;$$

$$[H_3O^+] = 10^{-0,23} \Rightarrow \mathbf{pH = 0,23}$$

Il ne s'agit pas de solution de H_3PO_4 seul en solution dans l'eau pure

C. Diagramme de distribution des espèces pour les diacides de pK_a proches



$$H_2a + H_2O \underset{K_{a2}}{\rightleftharpoons} Ha^- + H_3O^+$$



$$Ha^- + H_2O \underset{K_{a1}}{\rightleftharpoons} a^{2-} + H_3O^+ \ ; \ C = [H_2a] + [Ha^-] + [a^{2-}]$$

1. $$\alpha_2 = \frac{[H_2a]}{[H_2a]\left[1 + \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H_3O^+]^2}\right]} \ ; \ \alpha_2 = \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H_3O^+]^2}\right]}$$

Prenons l'exemple de l'acide succinique : $pK_a = 4{,}19$; $5{,}48$.

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 + \frac{10^{-4,19}}{[H_3O^+]} + \frac{10^{-9,67}}{[H_3O^+]^2}}$$

$\alpha_2 = 1$ si H_2a peut être considéré comme pratiquement seul en solution, c'est-à-dire si $[Ha^-]$ et $[a^{2-}]$ sont négligeables devant $[H_2a]$, la somme des termes en $[H_3O^+]$.

$$\frac{10^{-4,19}}{[H_3O^+]} + \frac{10^{-9,67}}{[H_3O^+]} < 10^{-2} \ ; \quad [H_3O^+]^2 - 10^{-2,19}[H_3O^+] - 10^{-7,67} > 0 \ ;$$

$[H_3O^+] > 10^{-2,19}$; $[pH < 2{,}19]$

2. $$\alpha_2 = \frac{[Ha^-]}{C} \ ; \quad \alpha_1 = \frac{[Ha^-]}{[Ha^-]\left[\frac{[H_3O^+]}{10^{-4,19}} + 1 + \frac{10^{-5,48}}{[H_3O^+]}\right]}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{10^{4,19}[H_3O^+] + 1 + \frac{10^{-5,48}}{[H_3O^+]}}$$; pour quelles valeurs de pH, $\alpha_1 = 1$?

$$\alpha_1 = 1 \text{ si } 10^{4,19}[H_3O^+] + \frac{10^{-5,48}}{H_3O^+} < 10^{-2}$$

$$10^{4,19}[H_3O^+]^2 - 10^{-2}[H_3O^+] + 10^{-5,48} < 0$$

$\Delta = 10^{-4} - 4 \cdot 10^{(-5,48+4,19)}$ serait négatif, ce qui est impossible.

α_1 **n'est jamais = 1** ; Ha^- **n'existe jamais** seul en solution ;
Quelle est la valeur maximale possible pour α_1 ?

Valeur maximale de α_1 en fonction $[H_3O^+]$; $\alpha_1 = \frac{1}{\frac{[H_3O^+]}{K_{a_1}} + 1 + \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]}}$

La dérivée $= \frac{-\left(\frac{1}{K_{a_1}} - \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]^2}\right)}{\left[\frac{[H_3O^+]}{K_{a_1}} + 1 + \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]}\right]^2}$ s'annule pour $\frac{1}{K_{a_1}} = \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]^2}$

c'est-à-dire $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$; si $[H_3O^+] > \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$, la dérivée est négative. α_1 est maximum pour $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$ et égal à :

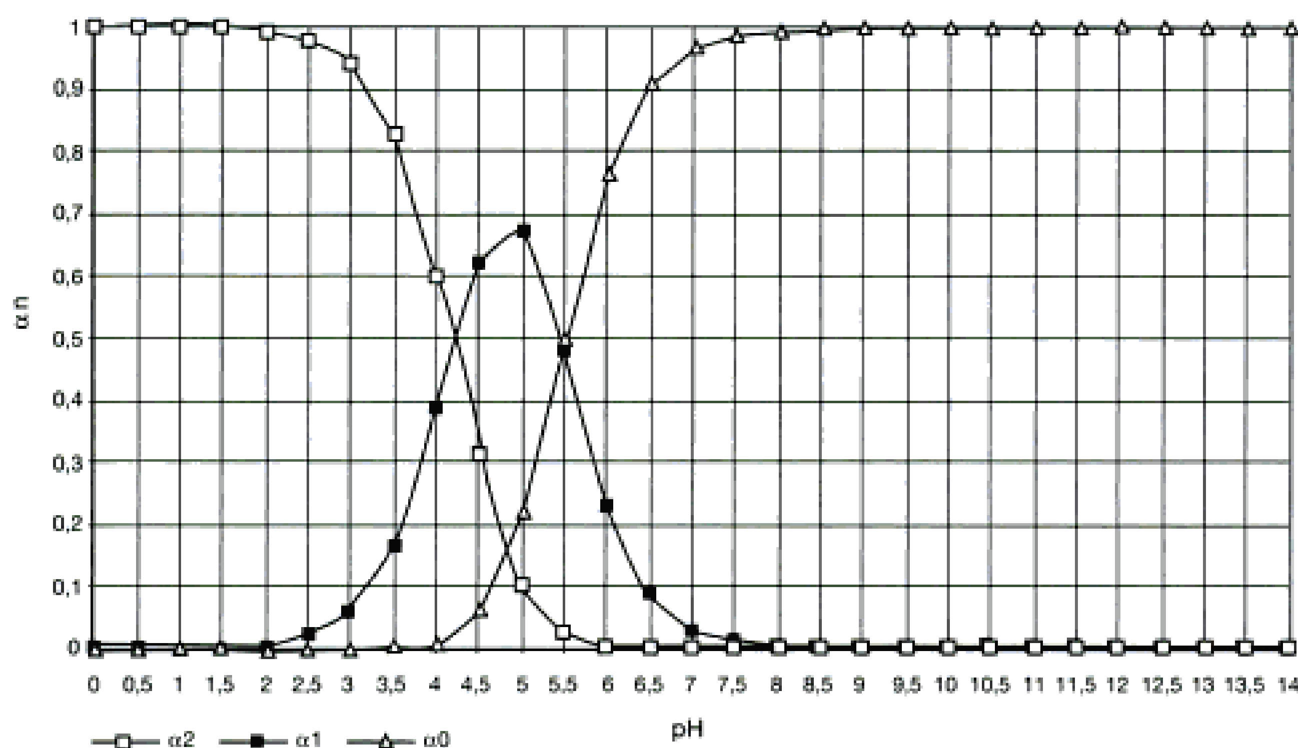
$$\alpha_1 = \frac{1}{\dfrac{\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}}{K_{a_1}} + 1 + \dfrac{K_{a_2}}{\sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}}} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{\dfrac{K_{a_2}}{K_{a_1}}}}$$

soit pour l'acide succinique $\alpha_1 = 0{,}69$ pour pH = 4,83.

3. $$\alpha_0 = \frac{[a^{2-}]}{[a^{2-}]\left[\dfrac{[H_3O^+]^2}{10^{-9,67}} + \dfrac{[H_3O^+]}{10^{-5,48}} + 1\right]} = \frac{1}{10^{9,67}[H_3O^+]^2 + 10^{5,48}[H_3O^+] + 1}$$

$\alpha_0 = 1$; a^{2-} ~ seul en solution ; $10^{9,67}\,[H_3O^+]^2 + 10^{5,48}\,[H_3O^+] < 10^{-2}$
pH > 7,45

Traçons les courbes $\alpha_n = f(pH)$:



Il suffit d'observer ce diagramme de distribution des espèces pour constater qu'il existe une zone de pH où coexistent les formes a^{2-} et H_2a. Lorsque a^{2-} devient négligeable, H_2a ne l'est pas et réciproquement. Ha^- ne peut donc exister seul en solution et $\alpha_1 < 1$.

D. Neutralisation des polyacides ou des polybases

La neutralisation d'un polyacide, comme par exemple H_2a, conduit :

- soit à un *sel hydrogéné* s'il y a neutralisation d'un *seul* des deux protons :



$H_2a + OH^- \rightarrow Ha^- + H_2O$

- soit à un *sel non hydrogéné* s'il y a neutralisation des *deux* protons :



$$H_2a + 2\,OH^- \rightarrow a^{2-} + H_2O$$

Il existe donc deux types de sels très différents l'un de l'autre, puisque le premier possède encore un proton donc, de ce fait un caractère acide, le second ne pouvant être que basique.

1. pH des solutions de sels de polyacide (ou de polybase), seuls en solution

a. *Sels hydrogénés de polyacides (et d'une base forte)*

Par exemple : le sel NaH*a* sel mono-hydrogéné de l'acide H_2a est un électrolyte fort. Mis en solution aqueuse, il donne immédiatement $Na^+ + Ha^-$. Ha^- peut être à la fois acide et base, c'est un amphotère :



$$\text{acide : } Ha^- + H_2O \underset{K_{a1}\ (\text{du diacide } H_2a)}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + a^{2-}$$



$$\text{base : } Ha^- + H_2O \underset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} OH^- + H_2a$$

Si C $mol \cdot L^{-1}$ est sa concentration analytique,
$[Na^+] = C$ et $C = [Ha^-] + [a^{2-}] + [H_2a]$.
Les espèces en solution sont : $[H_3O^+]$; $[Na^+]$; $[Ha^-]$; $[a^{2-}]$; $[H_2a]$; $[OH^-]$.
L'électroneutralité impose : $[H_3O^+] + [Na^+] = [Ha^-] + 2[a^{2-}] + [OH^-]$.
La résolution conduit à une équation en $[H_3O^+]^4$. Quelles simplifications peut-on envisager ? Le sel est **amphotère**, c'est-à-dire *a priori*, ni très acide, ni très basique ; on peut envisager de négliger à la fois $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$, autrement dit de considérer : $[H_3O^+]$ négligeable devant $[Na^+]$ **et** $[OH^-]$ négligeable devant $[Ha^-] + 2[a^{2-}]$.
On énonce parfois : « si la concentration est suffisante ». Dans ce cas :
$C = [Ha^-] + 2[a^{2-}]$ et $C = [a^{2-}] + [Ha^-] + [H_2a]$,
ceci implique que $[a^{2-}] = [H_2a]$

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+][Ha^-]}{[H_2a]} \times \frac{[H_3O^+][a^{2-}]}{[Ha^-]} \ ; \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \ ;$$

$$pH = \frac{1}{2}\,pK_{a1} + \frac{1}{2}\,pK_{a2}$$

Le pH est indépendant de C.
Observez bien que l'on retrouve la valeur démontrée pour α_1 maximum dans le paragraphe précédent ; lequel peut être égal à 1 lorsque les acidités du polyacide sont titrables séparément.

b. *Sel non hydrogène de polyacide (et d'une base forte)*

Le pH sera celui d'une **polybase.** En effet, prenons l'exemple de $Na_2\,a$ (électrolyte fort) qui donne en solution $2Na^+$ et a^{2-} ; a^{2-} est une **dibase faible**.



$$a^{2-} + H_2O \underset{K_{b1}\ (\text{du diacide } H_2a)}{\rightleftharpoons} Ha^- + OH^-$$



$$Ha^- + H_2O \underset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} OH^- + H_2a$$

L'électroneutralité conduit à $[H_3O^+] + [Na^+] = [Ha^-] + 2[a^{2-}] + [OH^-]$, il s'agit d'une base, $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[Na^+]$.
Si C $mol \cdot L^{-1}$ est la concentration analytique de ce sel
$C = [Ha^-] + [a^{2-}] + [H_2a]$; $[Na^+] = 2C$.

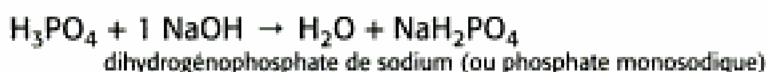
Si K_{b1} et K_{b2} sont de même ordre de grandeur, on considère toutes les formes : $2C = [Ha^-] + 2[a^{2-}] + [OH^-]$; $2C - [OH^-] = [a^{2-}]\left[2 + \dfrac{K_{b1}}{[OH^-]}\right]$

$C = [a^{2-}]\left[1 + \dfrac{K_{b_1}}{[OH^-]} + \dfrac{K_{b_2}K_{b_1}}{[OH^-]^2}\right]$ conduit à une équation au cube en $[OH^-]^3$.

- Si $K_{b1} \gg K_{b2}$, tout se passe comme si on était en présence d'une monobase faible de $K_b = K_{b1}$ et de concentration C. Le pH se calcule comme tel.

c. *Courbe de titrage d'un polyacide par une base forte*

Prenons comme exemple l'acide phosphorique H_3PO_4 qui possède 3H et peut donner trois réactions de titration différentes :







Les trois pK_a sont 2,23 – 7,21 – 12,32.
Décrivons la courbe pH = f(x), où

$$x = \frac{\text{quantité } OH^- \text{ introduite (q mmol.)}}{\text{quantité } H_3PO_4 \text{ à doser } (q_o \text{ mmol.})}$$

Cette quantité $q_o = C_oV$.
On considèrera que le volume V reste constant pendant tout le titrage. La quantité de base $[OH^-]$ introduite $q = xq_o$.

- pH initial, pH = f $[C_o, K_a = 10^{-2,23}]$… (*cf.* H_3PO_4 seul en solution).
- $0 < x < 1$: avant le premier point d'équivalence, on est en présence d'un mélange de H_3PO_4 et $Na^+H_2PO_4^-$.

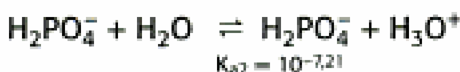
  Quantité OH^- introduite $= xq_o$; quantité $Na^+H_2PO_4^-$ formé $= xq_o$.
  Quantité restante de $H_3PO_4 = q_o - xq_o = q_o\ (1 - x)$.

  Dans l'hypothèse de recul complet d'équilibre $pH = 2{,}23 + \log \dfrac{xq_o}{q_o\ (1-x)}$

  Pour une telle valeur de pK_a, il s'agit d'une approximation qui est suffisante pour décrire la courbe. Toutefois, pour le cas particulier que représente $x = 0{,}5$ (la demi-neutralisation de la première acidité), si l'on calcule de façon rigoureuse le pH, par exemple lors du titrage d'une solution 10^{-2} M de H_3PO_4, le pH calculé est de 2,65 (et non 2,23 si l'on faisait l'hypothèse du recul complet d'équilibre).
- $x = 1$, seul $Na^+H_2PO_4^-$ est en solution ; tout se passe comme si on avait introduit q_o mmol. de $Na^+H_2PO_4^-$ en solution aqueuse.

  $H_2PO_4^-$ dihydrogénophosphate de sodium est un amphotère. Il appartient aux deux couples : $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ et $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.





$[Na^+] = C$; $[Na^+] + [H_3O^+] = [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}]$ en posant l'hypothèse que :
$[H_3O^+]$ est négligeable devant $[Na^+]$, $C = [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}]$.
Or $C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [H_2PO_4^-]$, d'où $[H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}]$
Donc :

$$K_{a3}\,K_{a2} = [H_3O^+]^2 \;;\; pH = {}^1\!/_2\, pK_{a3} + {}^1\!/_2\, pK_{a2} = \frac{2{,}23 + 7{,}21}{2} = 4{,}72$$

- $1 < x < 2$, avant le deuxième point d'équivalence, on est en présence d'un mélange de Na^+, $H_2PO_4^-$ et $2\,Na^+HPO_4^{2-}$.
  Quantité OH^- totale introduite $= xq_o$.
  Quantité de HPO_4^{2-} formée = quantité de OH^- apportée en excès après la transformation complète de q_o mmol. de H_3PO_4 en $NaH_2PO_4^-$, soit $xq_o - q_o$.
  Il reste une quantité de $Na^+H_2PO_4^- = q_o - (xq_o - q_o) = 2q_o - xq_o$

  $$pH = pK_{a2} + \log \frac{q_o\,(x-1)}{q_o\,(2-x)}$$

- $x = 1{,}5$, $K_a = 10^{-7{,}21}$; $K_b = 10^{-6{,}79}$; les deux constantes sont faibles, il y a recul total d'équilibre : $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$; $pH = pK_{a2}$; $pH = 7{,}21$.

- $x = 2$, on est en présence de q_o mmol. de Na_2HPO_4 [$2\,Na^+HPO_4^{2-}$] en solution aqueuse.(monohydrogénophosphate de sodium]. HPO_4^{2-} est un amphotère :



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \quad K_{b2} = 10^{-6{,}79}$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \quad K_{a1} = 10^{-12{,}32}$$

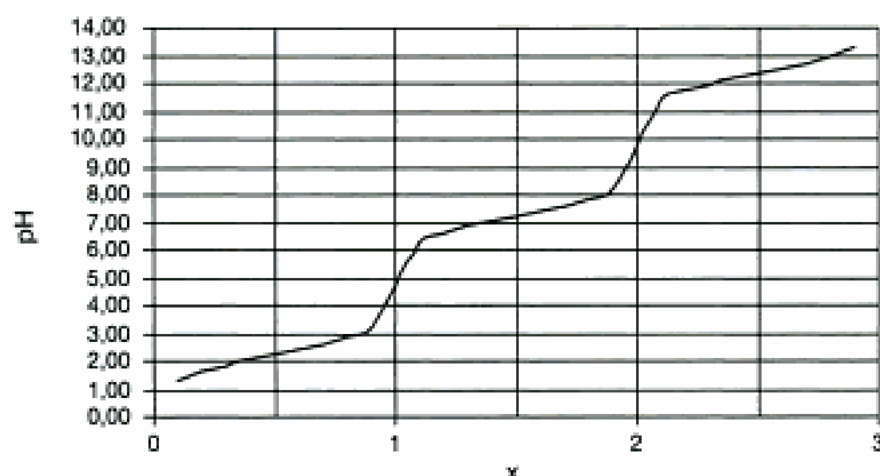
  Considérons $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ comme négligeables ; l'électroneutralité devient : $[Na^+] = [H_2PO_4^-] + 2\,[HPO_4^{2-}] + 3\,[PO_4^{3-}]$, $[Na^+] = 2\,C$.
  Avec $C = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$, ceci implique que :
  $[H_2PO_4^-] = [PO_4^{3-}]$

  $$K_{a2}\,K_{a3} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO^{4-}]} \cdot \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

  $K_{a2}\,K_{a3} = [H_3O^+]^2$; $pH = 9{,}76$

- $2 < x < 3$ avant le troisième point d'équivalence.
  Quantité OH^- introduite $= xq_o$.
  Quantité de PO_4^{3-} formée = quantité de OH^- introduite au-delà de la transformation complète de q_o mmol. de H_3PO_4 en Na_2HPO_4, soit $xq_o - 2q_o$.
  Quantité HPO_4^{2-} restante : $q_o - (xq_o - 2q_o) = 3q_o - xq_o$.

  $pH = pK_{a3} + \log \dfrac{q_o(x-2)}{q_o(3-x)}$: relation suffisante pour décrire une courbe, malgré l'importance du K_{b1}. On pourra en revanche calculer dans un cas précis le pH pour $x = 2{,}5$ (demi-neutralisation pour une concentration de 10^{-2} M de H_3PO_4, par exemple $pH = 11{,}55$ et non $12{,}32$).



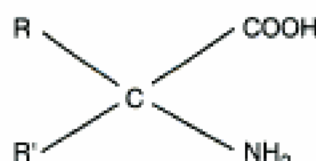
VI. Aminoacides

Les notions d'acide-base contribuent doublement à l'étude des aminoacides en solution aqueuse car :

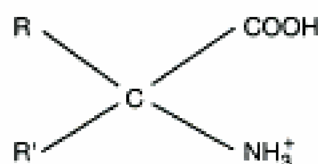
- elles apportent des éléments d'information pour démontrer leur structure ;
- elles permettent la détermination du pH isoélectrique des différents amino-acides.

A. La forme « neutre » est un Zwiterrion

Un aminoacide a pour structure globale

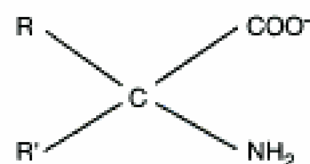


En solution aqueuse, aux pH extrêmes, cet aminoacide peut aussi exister deux formes :



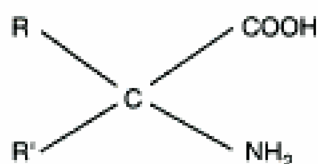
diacide

ou



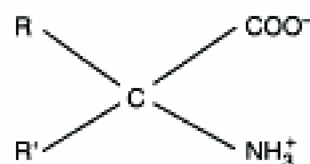
dibase

La forme neutre correspond à un amphotère. La question se pose de la structure réelle de cet amphotère. On peut le concevoir de deux façons différentes, la structure « neutre » peut correspondre à :



Forme neutre
ne portant pas de charges

ou



Forme globalement neutre portant
une charge positive et une charge négative

Zwiterrion

Les notions acquises dans le chapitre de neutralisation (mélange d'acides faibles ou diacide), nous permettent d'affirmer que cette forme doublement chargée ∓ (appelée Zwiterrion) correspond à la structure de la forme « neutre ».

En effet, si l'on compare les pK_a du glycocolle (aminoacide le plus simple : NH_2-CH_2-COOH) 2,35 et 9,77 à ceux des composés organiques simples ne contenant qu'une seule des deux fonctions, CH_3COOH et $CH_3NH_3^+$ dont les pK_a sont respectivement 4,75 et 10,64, il est aisé de conclure qu'une fonction carboxylique a un pK_a proche de 4–5 et qu'une fonction $-NH_3^+$ a un pK_a proche de 9–10. Ainsi lors de la neutralisation par une base du diacide $R(R')-C-(NH_3^+)(COOH)$, la première acidité à être neutralisée est celle du groupement $-COOH$ (le plus fort). L'amphotère a donc pour structure $R(R')-C\ (NH_3^+)\ (COO^-)$. La forme neutre de l'aminoacide en solution aqueuse est bien la forme Zwitterion doublement chargée ∓, globalement neutre.

B. Détermination du pH isoélectrique

1. Cas des aminoacides neutres

Un aminoacide « neutre » (comme le glycocolle : NH_2-CH_2-COOH) peut s'écrire sous forme protonée : H_2a^+. Si on augmente le pH de la solution, la perte d'un proton conduit à la forme Zwitterion : $Ha^{\mp}$, la perte du deuxième proton conduit à la forme a^-.

Pour que la solution d'aminoacide soit électriquement neutre, il faut que les concentrations des formes différemment chargées s'égalisent. Dans ce cas, il faut que $[H_2a^+] = [a^-]$.

Les pK_a sont :
2,35 et $9{,}77 \cdot 10^{-2{,}35} = [Ha]\ [H_3O^+]/[H_2a^+]$ et $10^{-9{,}77} = [H_3O^+]\ [a^-]/[Ha]$.
D'où $[H_3O^+]^2 = 10^{-2{,}35} \cdot 10^{-9{,}77}$.

$$pH_{isoélectrique} \text{ du glycocolle} = \frac{(2{,}35 + 9{,}77)}{2} = 6{,}06.$$

2. Cas des aminoacides acides

Ces aminoacides possèdent une fonction aminée NH_2 et deux fonctions carboxyliques.

Par exemple, l'acide aspartique $HOOC-CH_2-CH(NH_2)COOH$ de $pK_a = 2{,}08$, 3,94 et 9,98, est un triacide sous sa forme protonée (NH_3^+, COOH, COOH) : on le notera (H_3Asp^+). Si on augmente progressivement le pH, on fait apparaître successivement les formes $H_2Asp^{\pm}$, $HAsp^-$, Asp^{2-}.
Pour obtenir l'électroneutralité il faut que $[H_3Asp^+] = [HAsp^-] + 2[Asp^{2-}]$.
Or pour que $[H_3Asp^+]$ existe, il faut que le pH soit suffisamment acide ; $2[Asp^{2-}]$ est alors négligeable devant $[HAsp^-]$. L'électroneutralité reposera donc sur $[H_3Asp^+] = [HAsp^-]$, $10^{-2{,}08} = [H_2Asp^{\mp}]\ [H_3O^+]/[H_3Asp^+]$ et $10^{-3{,}94} = [H_3O^+][HAsp^-]/[H_2Asp^{\mp}]$, $[H_3O^+]^2 = 10^{-2{,}08} \cdot 10^{-3{,}94}$.

Le $pH_{isoélectrique}$ de l'acide aspartique = (2,08 + 3 94)/2 = 3,01.

3. Cas des aminoacides basiques

Ces aminoacides possèdent deux fonctions aminées et une fonction carboxylique. Par exemple la lysine de $pK_a = 2{,}16$, 9,18 et 10,69, est un triacide sous sa forme diprotonée (NH_3^+, NH_3^+, COOH) que l'on notera

H_3Lys^{2+}. Si on augmente progressivement le pH, on fait apparaître successivement les formes H_2Lys^+, HLys, Lys^-. Pour obtenir l'électroneutralité, il faut que $[Lys^-] = [H_2Lys^+) + 2[H_3Lys^{2+}]$. Or pour que $[Lys^-]$ existe, il faut que le pH soit suffisamment basique ; $2(H_3Lys^{2+})$ est alors négligeable devant (H_2Lys^+). L'électroneutralité reposera sur $[Lys^-] = [H_2Lys^+]$, $10^{-10,69} = [H_3O^+]\,[Lys^-]/[HLys]$ et $10^{-9,18} = [H_3O^+]\,[HLys]/[H_2Lys^+]$.
Au total $[H_3O^+]^2 = 10^{-10,69} \cdot 10^{-9,18} = 10^{-19,87}$, $[H_3O^+] = 10^{-9,93}$.

Le $pH_{isoélectrique}$ de la lysine $= \dfrac{(10,69 + 9,18)}{2} = 9,93$.

VII. Quelques applications de la réactions acides acide-base dans le domaine pharmaceutique

A. Les médicaments « anti-acides »

Le but de ces médicaments est de traiter de façon symptomatique les manifestations douloureuses de l'hyperacidité des voies digestives supérieures, l'ulcère gastroduodénal, la gastrite, la hernie hiatale et l'œsophagite.
Ces médicaments agissent soit par « effet tampon acide-base », soit en neutralisant une partie de l'acidité. Parmi les plus utilisés on peut citer ceux à base de phosphate d'aluminium (*Phosphalugel*), de mélange de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium (*Mab*) ou de mélange d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde de magnésium (*Maalox*).

B. Délitement des comprimés effervescents

Le délitement de ces comprimés est assuré par le dégagement d'anhydride carbonique généré par l'action d'un acide organique sur un sel de carbonate. L'acide le plus utilisé est l'acide citrique mais cela peut aussi être l'acide tartrique. Comme sels de carbonate, on utilise surtout du carbonate acide de sodium ou de lithium mais on peut aussi utiliser du carbonate de calcium ou de magnésium.

ENTRAÎNEMENT

Série 1

1. Objectif : bien comprendre le lien entre acide et base conjugués.

Soit le couple RNH_3^+/RNH_2 dont le pK_a est de 9,70. Écrire les équations de l'acidité et de la basicité du couple en solution aqueuse. Quelle est la constante de basicité de ce couple ?

2. Objectif : comprendre l'approximation cachée derrière pH = – log C.

a) À 100 µL d'une solution d'acide perchlorique $HClO_4$ 0,02 M on ajoute 200 mL d'eau distillée. Quel est le pH ?

b) On effectue une dilution au 1/200e, quel est le pH ?

3. Objectif : savoir calculer le pH d'une solution de diacide fort.

Quel est le pH d'une solution centimolaire de H_2SO_4 (que l'on considérera comme diacide fort) ?

4. Objectif : comprendre l'importance et du K_a et de la concentration sur la dissociation des protolytes faibles.

Quel est pH des solutions aqueuses des acides H*a* suivants :

– Ha_1 : $pK_{a\ Ha1/a1-} = 2{,}00$ pour les concentrations $C = 10^{-1}$ M, 10^{-3} M, 10^{-5} M ;

– Ha_2 : $pK_{a\ Ha2/a2-} = 4{,}00$ pour les concentrations $C = 10^{-1}$ M, 10^{-3} M, 10^{-5} M ;

– Ha_3 : $pK_{a\ Ha3/a3-} = 6{,}00$ pour les concentrations $C = 10^{-1}$ M, 10^{-3} M, 10^{-5} M.

Comparez.

5. Objectif : comprendre l'indépendance des protons dans un mélange d'acides forts.

On mélange 20 mL de solution de HNO_3 0,015 M avec 20 mL de HCl 0,01 M et 60 mL d'eau distillée. Quel est le pH ?

6. Objectif : comme pour l'exercice précédent, mais attention au mélange des réactifs.

On mélange 50 mL de solution de HNO_3 de pH = 2,42 avec 25 mL de HCl de pH = 1,85 et 125 mL d'eau distillée. Quel est le pH ?

7. Objectif : comprendre le recul de dissociation du protolyte faible.

Quelle est la concentration en protons des solutions suivantes :

a) une solution d'acide fort HA 10^{-3} M ;

b) une solution d'acide faible H*a* 10^{-3} M de $pK_a = 3{,}00$;

c) une solution d'acide fort HA 10^{-3} M et d'acide faible H*a* 10^{-3} M de $pK_a = 3{,}00$.

Montrez qu'il y a bien recul de dissociation de l'acide H*a*.

8. Objectif : comprendre la participation au pH de deux acides de pK_a proches, en mélange.

a) Quel est le pH d'une solution de Ha_1 10^{-3} M de $pK_a = 3{,}00$?

b) Quel est le pH d'une solution de Ha_2 10^{-3} M de $pK_a = 4{,}00$?

c) Établir la relation au cube dont la résolution permet de calculer le pH d'une solution de Ha_1 10^{-3} M de $pK_a = 3{,}00$ et de Ha_2 10^{-3} M de $pK_a = 4{,}00$?

9. Objectif : savoir calculer le pH d'une solution après dilution.

Dans une fiole jaugée on introduit 2 mL de solution d'hydroxyde de potassium 0,01 M et de l'eau distillée en volume suffisant pour 200 mL : soit A cette solution. Cent microlitres de solution A sont ajoutés à 100 mL d'eau distillée : soit B cette nouvelle solution. Quel est le pH de la solution B ?

10. Objectif : comprendre que le pH est indépendant de la concentration.

Quel est le pH d'une solution contenant 256 mg de KNO_3 ?

11. Objectif : comprendre la différence de comportement dans l'eau des différents sels.

a) Quel est le pH d'une solution $1{,}50 \cdot 10^{-2}$ M d'acétate de potassium ?

b) Quel est le pH d'une solution $1{,}20 \cdot 10^{-2}$ M de chlorure d'ammonium ?

c) Quel est le pH d'une solution $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M d'acétate d'ammonium ?

12. Objectif : comprendre l'importance du K_a pour prévoir l'importance du recul d'équilibre.

a) Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 100 mL de solution de H*a* $2 \cdot 10^{-2}$ M avec 50 mL d'eau ? ($pK_{a\ Ha/a^-} = 3{,}00$?)

b) Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 100 mL d'eau avec 50 mL de solution de a^-Na^+ $4 \cdot 10^{-2}$ M ?

c) On mélange 100 mL de solution $2 \cdot 10^{-2}$ M de H*a* de $pK_a = 3{,}00$ avec 50 mL de solution de a^-Na^+ $4 \cdot 10^{-2}$ M. Quel est le pH ? Montrer le recul de l'équilibre $Ha \leftrightharpoons a^-$.

d) Quelle quantité x de a^-Na^+ faudrait-il introduire dans 50 mL d'eau pour que l'acide Ha apporté par 100 mL de solution $2 \cdot 10^{-2}$ M ne soit pas dissocié ?

e) On mélange 100 mL de solution $2 \cdot 10^{-2}$ M de Ha de $pK_a = 7{,}30$ avec 50 mL de solution de a^-Na^+ $4 \cdot 10^{-2}$ M. Quel est le pH de la solution ? Montrer le recul de l'équilibre $Ha \leftrightharpoons a^-$.

f) On mélange 100 mL de solution $2 \cdot 10^{-2}$ M de Ha de $pK_a = 12{,}00$ avec 50 mL de solution de a^-Na^+ $4 \cdot 10^{-2}$ M. Quel est le pH de la solution ? Montrer le recul de l'équilibre $Ha \leftrightharpoons a^-$.

13. Objectif : comprendre les différents cas lors de la neutralisation d'un acide fort par une base forte.

Quels sont les pH des mélanges suivants :

a) 20 mL de solution de NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 10 mL de HCl $0{,}75 \cdot 10^{-2}$ M ?

b) 25 mL de solution de NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 15 mL de HCl $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M ?

c) 20 mL de solution de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 50 mL de HCl $8{,}0 \cdot 10^{-3}$ M ?

d) 20 mL de solution de HCL $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 15 mL NaOH $2{,}75 \cdot 10^{-2}$ M ?

e) 20 mL de solution de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 15 mL HCL $2{,}75 \cdot 10^{-2}$ M ?

14. Objectif : comprendre les différents cas lors de la neutralisation d'un acide faible par une base forte.

Le pK_a du couple $Ha/a^- = 4{,}50$. Quels sont les pH si l'on mélange :

a) 25 mL de solution de Ha $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 5 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M ?

b) 25 mL de solution de Ha $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 12,5 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M ?

c) 25 mL de solution de Ha $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 12,5 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M ?

d) 20 mL de solution de Ha $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M avec 25 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M ?

15. Objectif : comprendre l'importance du pK_a sur le pH et le recul d'équilibre.

Quels sont les pH des mélanges suivants :

a) 50 mL de Ha $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M + 25 mL de NaOH $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M ($pK_{a\,Ha/a^-} = 5{,}50$)

b) 50 mL de Ha $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M + 25 mL de NaOH $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M ($pK_{a\,Ha/a^-} = 2{,}23$)

c) 50 mL de b $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M + 25 mL de HCl $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M ($pK_{a\,bH^+/b} = 11{,}80$)

16. Objectif : comprendre les différents cas de la réaction de neutralisation d'une base faible par un acide fort.

On titre 50 mL d'un mélange $2 \cdot 10^{-3}$ M en HCl et $5 \cdot 10^{-3}$ M en CH_3COOH par une solution d'hydroxyde de potassium 10^{-2} M ($pK_{a\,ACOH/ACO^-} = 4{,}75$).

a) Quel est le pH du mélange après addition de 5 mL de la solution de KOH ?

b) Quel est le pH du mélange après addition de 10 mL de la solution de KOH ?

c) Quel est le pH du mélange après addition de 20 mL de la solution de KOH ?

d) Quel est le pH du mélange après addition de 35 mL de la solution de KOH ?

e) Quel est le pH du mélange après addition de 50 mL de la solution de KOH ?

17. Objectif : comprendre l'importance de la différence des pK_a pour prévoir la réaction de neutralisation de deux acides présents dans la même solution.

On titre 50 mL d'un mélange 10^{-2} M en Ha_1 et $5 \cdot 10^{-3}$ M en Ha_2 par une solution d'hydroxyde de potassium $2 \cdot 10^{-2}$ M. ($pK_{a1} = 4{,}20$; $pK_{a2} = 5{,}20$).

a) Quel est le pH du mélange après addition de 7,5 mL de la solution de KOH ?

b) Quel est le pH du mélange après addition de 12,5 mL de la solution de KOH ?

c) Quel est le pH du mélange après addition de 20 mL de la solution de KOH ?

d) Quel est le pH du mélange après addition de 25 mL de la solution de KOH ?

e) Quel est le pH du mélange après addition de 32,5 mL de la solution de KOH ?

f) Quel est le pH du mélange après addition de 50 mL de la solution de KOH ?

18. Objectif : savoir calculer une capacité tampon.

On mélange 100 mL de solution aqueuse d'acide benzoïque 0,12 molaire avec 50 mL de solution d'hydroxyde de potassium 0,15 molaire. ($pK_{a\,C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-} = 4{,}20$). Quelle est la capacité tampon de ce mélange ?

19. Objectif : savoir calculer une capacité tampon.

On mélange 100 mL de solution aqueuse d'acide benzoïque $4{,}50 \cdot 10^{-2}$ M avec 50 mL de solution de benzoate de sodium 0,15 molaire. Quelle est la capacité tampon de ce mélange ?

20. Objectif : comprendre que, pour des polyacides de K_a très différents titrables séparément, la première acidité peut être prise seule en considération.

a) Calculer le pH de solutions aqueuses d'acide phosphorique : 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M.

b) Pour chacune d'entre elles, calculer le pourcentage d'ionisation.

c) Vérifier que la deuxième acidité peut être négligée.

21. Objectif : réaliser que, lorsque les acidités sont proches, le raisonnement précédent peut s'appliquer dans certains cas.

Les pK_a de l'acide tartrique $(-CHOH-COOH]_2$ sont 3,10 et 4,30. Quel est le pH d'une solution d'acide tartrique : a) centimolaire ? b) millimolaire ?

22. Objectif : comprendre la distribution des espèces pour les polyacides de pK_a très différents.

Soit un triacide H_3a dont les pK_a sont respectivement : 2,60 ; 7,10 ; 11,40. Quelles sont les espèces en solution à pH : a) 3,00 ? b) 4,85 ? c) 6,80 ; d) 9,25 ; e) 11,50.

23. Objectif : comprendre que la seule dissolution dans l'eau d'un protolyte polyfonctionnel ne permet pas d'obtenir la forme unique H_na ou a^{n-}.

Soit une solution de H_3a dont les pK_a sont respectivement : 2,50 ; 7,00 ; 11,50.

a) Pour quelle valeur de pH la forme H_3a existe-t-elle seule en solution ?

b) Comment obtenir ce pH à partir de 200 mL d'une solution 10^{-2} M de H_3a ?

c) Pour quelle valeur de pH la forme a^{2-} existe-t-elle seule en solution ?

d) Comment obtenir ce pH à partir de 200 mL d'une solution 10^{-2} M de Na_3a ?

24. Objectif : comprendre la distribution des espèces pour les polyacides de pK_a proches.

Soit un diacide H_2a dont les pK_a sont respectivement : 3,60 et 4,50. Quelles sont les espèces en solution à pH : a) 3,60 ; b) 4,05 ; c) 4,50 ; d) 5,0.

25. Objectif : savoir calculer les concentrations des différentes espèces chimiques lors de la neutralisation d'un polyacide.

L'acide citrique $HOCOCH_2-[OH]C[COOH]-CH_2COOH$ est un triacide (que l'on notera H_3a) dont les pK_a sont : 2,94 ; 4,14 et 5,82. À 200 mL d'une solution aqueuse d'acide citrique 10^{-2} M, on ajoute la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire pour amener le pH à 4,14. Quelles sont les espèces citriques en solution et leurs concentrations respectives ? En déduire la quantité d'hydroxyde de potassium ajoutée. Qu'en pensez-vous ?

26. Objectif : comprendre le comportement des sels hydrogénés de polyacide.

Quel est le pH d'une solution de $NaH_2PO_4 10^{-2}$ M ? Quelles sont les espèces en solution ?

27. Objectif : comprendre la différence entre amphotère dont les pK_a sont proches.

Quel est le pH d'une solution 10^{-2} M de tartrate acide de sodium ? Les pK_a de l'acide tartrique $(-CHOH-COOH]_2$ sont 3,10 et 4,30. Quelles sont les espèces en solution ?

28. Objectif : comprendre que, dans ce type de sel, le pH est indépendant de la concentration.

Quel est le pH d'une solution de NaH_2PO_4 10^{-1} M ? Quelles sont les espèces en solution ?

29. Objectif : comprendre le comportement des sels hydrogénés de polyacide.

Quel est le pH d'une solution de NaH_2PO_4 10^{-2} M ?

30. Objectif : comprendre que, dans ce type de sel, le pH est indépendant de la concentration.

Quel est le pH d'une solution de Na_2HPO_4 10^{-3} M ?

31. Objectif : comprendre le pH créé par une polybase de K_b très différents.

Calculer le pH de solutions de Na_3PO_4 de concentration : 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M. Pour chacune de ces concentrations, calculer α_0 et α_1.

32. Objectif : comprendre le pH créé par une dibase de K_b proches.

Quel est le pH d'une solution 10^{-2} M de tartrate de sodium Na_2T ? Quelles sont les espèces en solution ? Les pK_a de l'acide tartrique $(-CHOH-COOH]_2$ sont 3,10 et 4,30.

33. Objectif : comprendre la neutralisation progressive des acidités, lorsque les pK_a sont très différents.

Quel est le pH du mélange de 25 mL d'une solution 10^{-2} M d'un acide H_3a (de pK_a = 2,50 ; 7,00 ; 11,50) avec :

a) 5 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

b) 12,5 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

c) 20 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

d) 25 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

e) 30 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

34. Objectif : comprendre la neutralisation progressive des acidités, lorsque les pK_a sont proches.

Quelles sont les espèces en solution et quel est le pH du mélange de 25 mL d'une solution 10^{-2} M d'un acide H_2a (pK_a : 4,20 ; 5,20) avec :

a) 7,5 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

b) 12,5 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

c) 18,75 mL de solution de NaOH $2 \cdot 10^{-2}$ M ?

35. Objectif : comprendre l'importance de la différence entre les pK_a sur la nature des espèces en solution lors de la neutralisation.

a) À un litre de solution 0,10 M d'un diacide H_2a, on ajoute 82 mmol. d'hydroxyde de sodium. Quel est le pH ? Les pK_a du diacide H_2a sont 4,20 et 8,20.

b) La Pharmacopée Européenne décrit la préparation de : « solution tampon succinate pH = 4,60 » de la façon suivante : dissoudre 11,80 g d'acide succinique dans de l'eau distillée, ajouter 82 mL de solution

d'hydroxyde de sodium 1,0 M et compléter avec de l'eau distillée à 1 000 mL. Les pK_a de l'acide succinique $HOCO{-}CH_2{-}CH_2COOH$ sont 4,20 et 5,50. Expliquez pourquoi les pH de a) et b) sont différents. Posez les équations dont la résolution permettrait de calculer le pH du tampon.

36. Objectif : comprendre le comportement des sels non hydrogénés de polyacide de pK_a proches.

L'acide citrique $HOCOCH_2{-}[OH]C[COOH]{-}CH_2COOH$ est un triacide (que l'on notera H_3a) dont les pK_a sont : 2,94 ; 4,14 ; 5,82. À 200 mL d'une solution aqueuse d'acide citrique 10^{-2} M, on ajoute 6 mmol. de solution d'hydroxyde de potassium. Quel est le pH de la solution ?

37. Objectif : comprendre l'importance du choix de l'indicateur.

25 mL d'une solution aqueuse de Na_3a, sont titrés par une solution de HCl 0,15 M en présence de Rouge de Méthyle. Au changement de couleur de l'indicateur, le volume de solution de HCl introduit est 32,8 mL. Quelle est la concentration exprimée en molarité de la solution aqueuse de Na_3a ? Expliquez.
Les pK_a de H_3a sont : 3,2 ; 7,1 ; 11,0. Le pK_a du rouge de méthyle est de 5,2.

Série 2

38. On titre 20 mL d'une solution d'acide benzoïque $5 \cdot 10^{-2}$ M par une solution R, d'hydroxyde de sodium 0,10 M ($pK_{a\ C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-} = 4,19$).

a) Quel est le pH de la solution après addition de 5 mL de R ?
b) Quel est le pH de la solution après addition, au total, de 10 mL de R ?
c) Quelle est la variation de pH entre – 1 % et + 1 % du point d'équivalence ?
d) Parmi les indicateurs colorés suivants, le ou le(s)quel(s) choisiriez-vous ? pK_a rouge de méthyle = 5,2 ; pK_a bleu de bromothymol = 6,8 ; pK_a phénolphtaléine = 9,0.

39. À 50 mL d'une solution aqueuse $2 \cdot 10^{-2}$ M d'un monoacide Ha (de $pK_a = 2,75$), on ajoute 20 mL d'une solution $2,50 \cdot 10^{-2}$ M d'hydroxyde de potassium. Quel est le pH de la solution ? Démontrez.

40. À 50 mL d'une solution aqueuse $2 \cdot 10^{-2}$ M d'un monoacide Ha (de $pK_a = 2,75$), on ajoute 20 mL d'une solution $5,0 \cdot 10^{-2}$ M d'hydroxyde de potassium. Quel est le pH de la solution ? Expliquez.

41. On veut préparer une solution tampon décimolaire de pH = 4,00, à partir des éléments suivants :

a) solution d'acide benzoïque (C_6H_5COOH) 0,10 M ($pK_a = 4,19$) ;
b) solutions de benzoate de Na 0,10 M, de NaOH 0,2 M et HCl 0,5 M.

Comment procède-t-on ?

42. On veut préparer 500 mL d'une solution tampon décimolaire de pH = 7,00. On dispose des solution suivantes :

a) solution 0,5 M HCOOH ($pK_a = 3,75$) ;
b) solution 0,3 M AcOH ($pK_a = 4,75$) ;
c) solutions 1 M NH_3 ($pK_a = 9,25$) ;
d) solution d'acide benzoïque (C_6H_5COOH) 0,25 M ($pK_a = 4,19$) ;
e) cristaux de méthanoate de sodium $HCOO^-Na^+$;
f) cristaux d'éthanoate de sodium $C_2H_5COO^-Na^+$ (souvent noté $ACO^-\ Na^+$) ;
g) solutions de benzoate de Na 0,2 M, de NaOH 0,2 M et HCl 0,5 M.

Comment procède-t-on ?

43. On veut préparer une solution tampon décimolaire de pH = 9,00. On dispose des mêmes réactifs que dans l'exercice précédent :

a) Quel mélange choisir ?
b) Comment préparer 500 mL de tampon décimolaire ?
c) Calculer la capacité tampon de la solution préparée.

44. Quelles sont les espèces en solution et leurs concentrations respectives, à pH = 2,0 ; 2,5 ;3,0 ; 3,5 ; 4,0 ; 4,5 ; 4,75 ; 5,5 ; 7,0 ; 9,25 ; 11,5 :

a) pour un acide H_3a 10^{-2} M dont les pK_a sont respectivement : 2,5 ; 7,0 ; 11,5 ;
b) pour un acide H_2a 10^{-2} M dont les pK_a sont respectivement : 3,5 ; 4,5.

45.

a) On dissout 6,8 g de dihydrogénophosphate de potassium dans 500 mL d'eau distillée, soit A cette solution. Quel est le pH de la solution A ?
b) On dissout 17,91 g de monohydrogénophosphate de sodium hydraté dans 500 mL d'eau distillée, soit B cette solution. Quel est le pH de la solution B ?
c) on mélange 100 mL de solution A et 150 mL de solution B. Quel est le pH du mélange ? S'agit-il d'une solution tampon ? Quelle est sa molarité ?

d) Comment préparer 500 mL d'un tampon phosphorique décimolaire de pH = 7,40 à partir de la solution A, de la solution B, du mélange, sachant que l'on dispose également d'une solution d'acide chlorhydrique 0,25 M et d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,20 M.
Les masses molaires sont :

$Na_2HPO_4,12H_2O = 358,14\ g \cdot mol^{-1}$;
$KH_2PO_4 = 136,0\ g \cdot mol^{-1}$. Les pK_a de l'acide phosphorique sont 2,23 ; 7,21 ; 12,32.

46. Quel est le pH d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 10^{-4} M ?

Les pKa de H_2CO_3 sont 6,40 et 10,30.

47. $H_3\alpha$ est un acide dont les pK_a sont respectivement : 2,50 ; 7,00 ; 11,50. Quelle quantité d'hydroxyde de sodium doit-on ajouter à 25 mL de solution aqueuse de $H_3\alpha$ $2 \cdot 10^{-2}$ M :

a) pour obtenir une solution de pH = 4,75 ?
b) pour obtenir une solution de pH = 7,00 ?
c) pour obtenir une solution de pH = 9,25 ?

48. On mélange 50 mL d'une solution 0,10 M d'un composé X.

a) Avec 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,25 M, le pH est de 5,10.
b) Avec 30 mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,25 M, le pH est de 7,40.
c) Avec 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,50 M, le pH est de 9,55.

– Quelle est la nature du composé X ?
– Quelles sont les constantes physico-chimiques accessibles par ces données ?
– Explicitez clairement la contribution de chacune des 3 mesures à la détermination de la nature du composé X.

49. Quel est le $pH_{isoélectrique}$ de la sérine $HOCH_2CHCOOH(NH_2)$ dont les pK_a sont 2,20 et 9,25 ?

50. Quel est le $pH_{isoélectrique}$ de l'acide glutamique $HOOCCH_2CH_2COOH(NH_2)$ dont les pK_a sont 2,30 ; 4,25 ; 9,70 ?

Pour les corrections, se reporter à la page 127

La réaction de complexation

3

Objectifs

- Savoir établir la constante conditionnelle de stabilité d'un complexe et être capable à partir de celle-ci de prévoir les réactions de complexation.
- Savoir calculer les valeurs de pM et pL de différents types de complexes en solution.
- Connaître les principaux chélateurs utilisés en complexonométrie et décrire les différents types de dosages possibles.

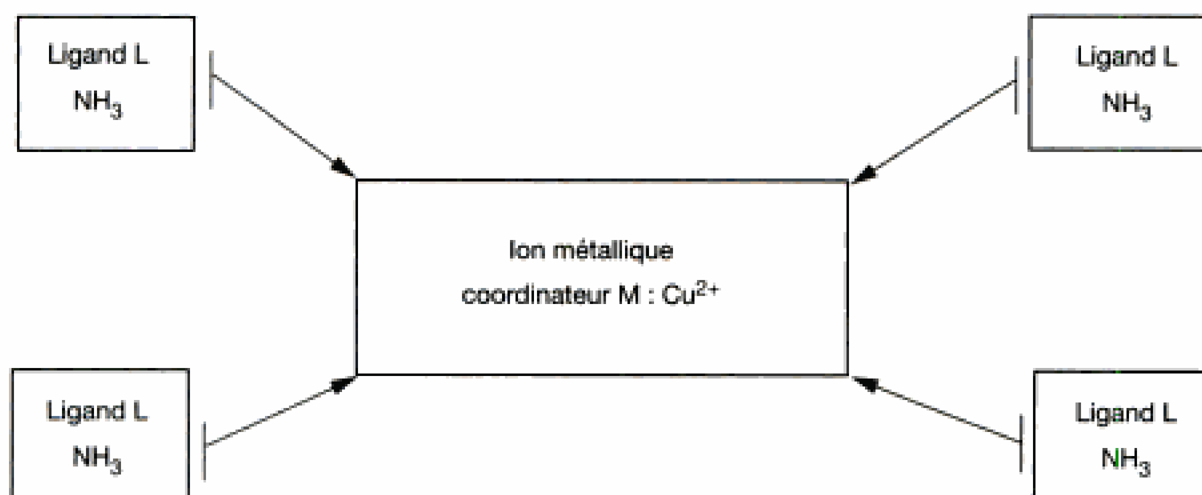
I. Notions générales

A. Définition des complexes

Un complexe est un édifice poly-atomiques constitué par un ion ou un atome central autour duquel sont coordonnés des atomes des ions ou des molécules appelés ligands ou coordinats.
Dans ce cours, nous nous limiterons au cas particulier des complexes de type ML_n formés par l'association d'un cation métallique central M et d'un ensemble de n molécules ou ions L. Ainsi les ions Cu^{2+} s'associent avec quatre molécules d'ammoniac NH_3 pour former le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.
L'existence de telles associations est mise en évidence par le fait que certaines réactions ioniques des constituants ne se produisent plus. Ainsi les ions hydroxydes OH^- ne précipitent plus les ions Cu^{2+} du complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

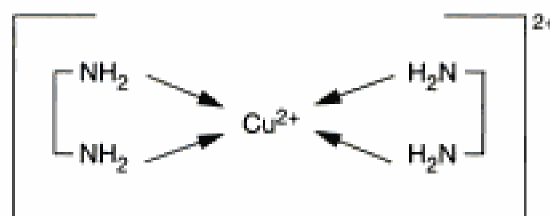
B. Rappel sur la structure des complexes

Un complexe est organisé autour d'un ion métallique coordinateur M auquel sont liés des ions négatifs ou des molécules L, appelés coordinats ou ligands, par des liaisons dites liaisons de coordinance.
Le ligand (base de Lewis) donne un doublet libre à l'ion coordinateur (acide de Lewis) qui l'accepte.



Le nombre n de liaisons formés entre l'ion coordinateur et les coordinats est l'indice de coordination ou coordinence.
La charge d'un complexe est égale à la somme algébrique des charges des ions coordinateurs et des ligands qui le constituent.
On distingue deux types de complexe :

- les *complexes simples* dans lesquels chaque coordinat n'est lié à l'ion central que par une seule liaison de coordination.
  Exemple : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.
- Les *chélates ou complexes internes* dans lesquels le coordinat est lié à l'ion central par plusieurs liaisons de coordination. Exemple : complexe formé entre deux molécules d'éthylène di amine et un cation Cu^{2+}.



C. Nomenclature

Depuis 1970, l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a recommandé de changer les règles de Nomenclature Inorganique datant de 1957.
Les règles à respecter sont les suivantes :

- dans les formules, le nom de l'atome central doit être placé en premier suivi par les ligands anioniques puis neutres, le tout entre crochet ;
- les ligands anioniques prennent la terminaison « O ». Quelques ligands ont des noms particuliers : « aqua » pour l'eau ; « ammine » pour NH_3 ; « nitrosyl » pour NO ; « carbony » pour CO.

La dénomination d'un complexe dépend de sa charge :

- charge négative : nom du ligand + nom de l'ion coordinateur + suffixe « ATE » + charge de l'ion coordinateur (en chiffre romain) :

Exemple : $[Fe(CN)_6]^{4-}$: hexacyano ferrate II

- charge positive : nom du ligand + nom de l'ion coordinateur + charge de l'ion coordinateur (en chiffre romain) :

Exemple : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: tétrammine cuivre II

- charge neutre : nom de l'ion coordinateur + nom du ligand :

Exemple : $[Fe(CO)_5]$: fer pentacarbonyle

D. Stabilité des complexes Force des donneurs et des accepteurs de ligands Notion de pKc

Un complexe ML_n, formé entre un ion métallique M et n ligands L, est une entité chimique capable de libérer en solution des ligands L. L'ion métallique M est une entité chimique capable d'accepter des ligands L.
En solution aqueuse, la réaction de complexation est une réaction d'échange de ligands entre le donneur ML_n et l'accepteur M (tout comme la réaction acide base est un échange de proton entre l'acide (donneur de proton) et sa base conjuguée (accepteur de proton).



$[ML_n]$	$\leftrightarrows$	M	+	n L
Donneur de ligands	$\leftrightarrows$	Accepteur de ligands	+	n ligands

L'application de la loi d'action de masse permet de définir une constante de dissociation (ou de complexation) Kc et son cologarithme pKc.

$$Kc = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]} = \frac{[\text{Accepteur}] \cdot [\text{ligand}]^n}{[\text{Donneur}]}$$

$$pK_c = -\log K_c$$

Plus la valeur du pK_c d'un complexe ML_n est faible, plus ce complexe est dissocié donc plus sa stabilité est faible, et plus c'est un donneur fort de ligand L (analogie avec un acide AH qui est un donneur de proton d'autant plus fort que son pK_a est plus faible).
Plus la valeur du pK_c d'un complexe ML_n est forte, moins il est dissocié, donc plus sa stabilité est grande, et plus le métal M est un accepteur fort des ligands L

▶ Remarques

- On utilise aussi très souvent la constante de stabilité K_s et son cologarithme pK_s :

$$K_s = \frac{1}{K_c} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} = \frac{[\text{Donneur}]}{[\text{Accepteur}][\text{ligand}]^n}$$

$$pK_s = -\log K_s$$

- Pour conserver une homogénéité de notation avec la constante de dissociation K_a et son cologarithme pK_a, nous n'utiliserons dans la suite du texte que la constante de dissociation K_c et son cologarithme pK_c ;
- L'équilibre $[ML_n] \leftrightarrows M + n\,L$ est très souvent la résultante d'une série d'équilibres de complexation caractérisés par leur K_c ou leur pK_c :



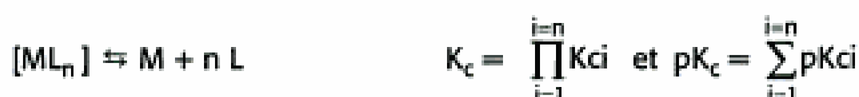
$[ML] \leftrightarrows M + L$ $\qquad K_{c1} = \frac{[M] \cdot [L]}{[ML]}$



$[ML_2] \leftrightarrows ML + L$ $\qquad K_{c2} = \frac{[ML] \cdot [L]}{[ML_2]}$



$$[ML_n] \leftrightarrows ML_{(n-1)} + L \qquad K_{cn} = \frac{[ML_{(n-1)}]\cdot[L]}{[ML_n]}$$



$$[ML_n] \leftrightarrows M + n\,L \qquad K_c = \prod_{i=1}^{i=n} Kci \quad \text{et} \quad pK_c = \sum_{i=1}^{i=n} pKci$$

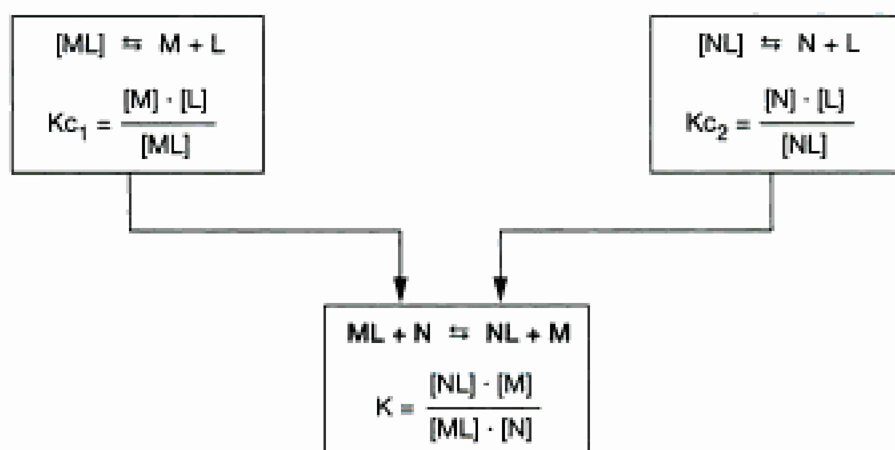
E. Intérêt du pK_c

Le pK_c a un double intérêt. Il permet :

- de prévoir les réactions en solution ;
- de calculer les concentrations respectives [M] et [L] en métal et en ligands libres.

1. Prévision des réactions de complexation en solutions

Si nous mélangeons deux solutions de complexes ML et NL il s'établit un échange de ligand L entre ML et N ou entre NL et M :

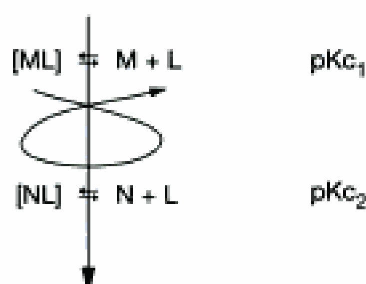


La connaissance des valeurs des constantes de dissociation respectives K_{c1} et K_{c2} (ou de leurs cologarithmes pK_{c1} et pK_{c2}) de ML et NL permet de prévoir si la réaction va évoluer de gauche à droite (échange de L entre ML et N) ou de droite à gauche (échange de L entre NL et M).

En effet : $$K = \frac{[NL]\cdot[M]}{[ML]\cdot[N]} = \frac{[NL]}{[N]\cdot[L]} \cdot \frac{[M]\cdot[L]}{[ML]} = \frac{Kc_1}{Kc_2}$$

si $K_{c1} > Kc_2$ (c'est-à-dire si $pK_{c1} < pKc_2$) alors $K > 1$.

Donc $[NL]\cdot[M] > [ML]\cdot[N]$: l'échange de ligand a lieu entre ML et N ; la réaction évolue donc logiquement vers la formation du complexe le plus stable NL.

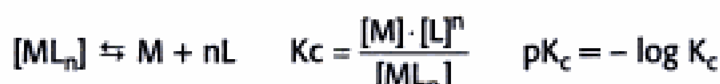


Un donneur de ligand ne peut donc réagir qu'avec un accepteur de ligand N qui a un pK_c supérieur au sien. Un accepteur de ligand ne peut réagir qu'avec un donneur de ligand qui a un pK_c inférieur au sien.
La réaction est d'autant plus déplacée que la différence des pK_c est grande.

2. Calcul des concentrations en métal ou en ligand en solution

a. *Solution d'un complexe*

Soit une solution contenant un complexe ML_n, caractérisé par son pK_c, dont la concentration initiale est C en mole·L^{-1}. En solution, il s'établit l'équilibre suivant :



$$[ML_n] \leftrightarrows M + nL \qquad Kc = \frac{[M]\cdot[L]^n}{[ML_n]} \qquad pK_c = -\log K_c$$

Supposons que α moles de ML_n par litre se dissocient. On obtient :

	$[ML_n]$	M	L
Concentrations initiales	C	0	0
Concentrations à l'équilibre	$C-\alpha$	α	$n\alpha$

Donc $$[M] = \frac{[L]}{n} = \alpha$$

Nous n'envisagerons ici que le cas des complexes peu dissociés pour lesquels la concentration en métal [M] est négligeable devant la concentration en complexe non dissocié $[ML_n]$. Cette hypothèse devra être vérifiée *a posteriori* en s'assurant que C ($\cong [ML_n]$) $\geqslant$ 10 [M].
Dans ce cas $C = [ML_n] + [M] \cong [ML]$
La concentration en complexe non dissocié $[ML_n]$ peut être confondue avec la concentration initiale C en complexe.

▸ Calcul de la concentration en ligand [L] et de son cologarithme pL

Exprimons K_c en fonction de [L] et de C :

$$Kc = \frac{[M]\cdot[L]^n}{[MLn]} = \frac{[L]^{n+1}}{nC}$$

D'où $[L] = \sqrt[n+1]{nC\cdot Kc}$, soit $pL = \text{colog}[L] = \frac{1}{n+1}(pKc - \log nC)$

Pour $n = 1$, $pL = \frac{1}{2}(pKc - \log C)$

On obtient une formule analogue à celle permettant le calcul du pH d'un acide faible connaissant sa concentration initiale et son pK_a.

▸ Calcul de la concentration en métal M et de son cologarithme pM

Exprimons K_c en fonction de [M] et de C

$$Kc = \frac{[M]\cdot[L]^n}{[ML_n]} = \frac{[M]\cdot n[M]^n}{[ML_n]} = \frac{[M]^{n+1}n^n}{C}$$

D'où $[M] = \sqrt[n+1]{Kc\cdot\frac{C}{n^n}}$, soit $pM = \text{colog}[M] = \frac{1}{n+1}(pK_c - \log\frac{C}{n^n})$

Si $n = 1$, $pM = \frac{1}{2}(pK_c - \log C)$

b. *Mélange d'un donneur de ligand L (complexe ML) et d'un accepteur de ligand conjugué (ion M)*

Soit une solution contenant un donneur ML de ligand L de molarité C1 et un accepteur M de ligand L à une molarité C2. Le couple ML/M est caractérisé par la valeur de son pK_c.
L'équation a considérer est la suivante :



$$[ML_n] \leftrightarrows M + nL$$

Supposons que α moles par litre de ML_n se dissocient. On obtient :

	$[ML_n]$	M	L
Concentrations initiales	C1	C2	0
Concentrations à l'équilibre	$C1 - \alpha$	$C2 + \alpha$	$n\alpha$

Dans le cas où α peut être négligé devant C1 et devant C2, les valeurs des concentrations $[ML_n]$ et [M] varieront peu et pourront être confondues avec leurs valeurs initiales. Cette hypothèse devra être vérifiée *a posteriori* en s'assurant que la valeur de α (c'est-à-dire $\frac{[L]}{n}$) est faible devant les concentrations initiales C1 et C2.

▸ Calcul de la concentration en ligand [L] et de son cologarithme pL

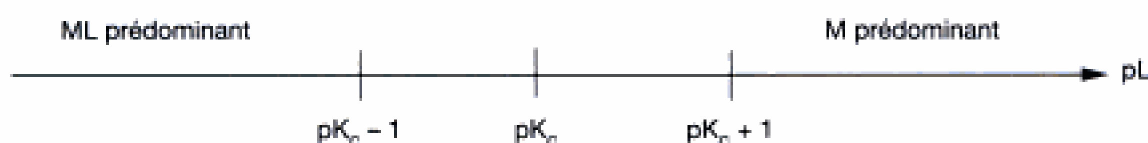
$$Kc = \frac{[M]\cdot[L]^n}{[ML_n]} \Rightarrow pL = \frac{1}{n}(pKc + \log\frac{[M]}{[ML]}) = \frac{1}{n}(pKc + \log\frac{C2}{C1})$$

Pour $n = 1$, $pL = pKc + \log\frac{[M]}{[ML]} = pKc + \log\frac{C2}{C1}$

On obtient une formule analogue à celle permettant le calcul du pH d'un mélange d'acide faible (donneur de proton) et de sa base faible conjuguée (accepteur de proton).
Domaine de prédominance de ML et de M dans le cas où n = 1.

L'équation précédente permet d'écrire $\frac{[M]}{[ML]} = 10^{(pL - pKc)}$

- $pL > pK_c + 1 \Rightarrow [M] > 10[ML]$ l'accepteur de ligand M est prédominant ;
- $pL < pK_c - 1 \Rightarrow [ML] > 10\,[M]$ le donneur de ligand ML est prédominant.



▸ Calcul de la concentration en métal M et de son cologarithme pM

$[M] = C2$, donc $pM = -\log C2$

c. *Mélange d'un donneur de métal M (complexe ML) à et d'un accepteur de métal (ligand L)*

Soit une solution contenant un donneur ML (donneur de M) de molarité C1 et un ligand L (accepteur de M) à une molarité C2. Le couple ML/L est caractérisé par la valeur de son pK_c.
L'équation a considérer est la suivante :



$$[ML_n] \leftrightarrows M + nL$$

Supposons que α moles par litre de ML se dissocient. On obtient :

	[ML]	M	L
Concentrations initiales	C1	0	C2
Concentrations à l'équilibre	C1 – α	α	C2 + nα

Dans le cas où α peut être négligé devant C1 et nα peut être négligé devant C2, les valeurs des concentrations [ML] et [L] varieront peu et pourront être confondues avec leurs valeurs initiales. Cette hypothèse devra être vérifiée *a posteriori*.

▸ Calcul de la concentration en métal M et de son cologarithme pM

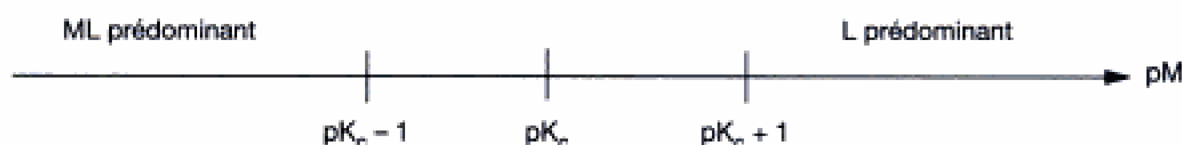
$$Kc = \frac{[M]\cdot[L]^n}{[ML_n]} \Rightarrow pM = pKc + \log\frac{[L]^n}{[ML_n]} = pKc + \log\frac{C2^n}{C1}$$

Si n = 1, alors $pM = pKc + \log\frac{[L]}{[ML]} = pKc + \log\frac{C2}{C1}$

Domaine de prédominance de ML et de L lorsque n = 1.

L'équation précédente permet d'écrire $\frac{[L]}{[ML]} = 10^{(pM-pKc)}$

- Si $pM > pK_c + 1 \Rightarrow [L] > 10[ML]$ l'accepteur de métal L est prédominant ;
- Si $pM < pK_c - 1 \Rightarrow [ML] > 10\,[L]$ le donneur de métal ML est prédominant.



▸ Calcul de la concentration en ligand [L] et de son cologarithme pL

[L] ~ C2, donc pL = – log C2

d. *Mélange d'un donneur de ligand (complexe ML) et d'un accepteur de ligand non conjugué (ion N) en quantité équivalente*

En solution, les deux équilibres suivants existent simultanément :



$$[ML] \leftrightarrows M + L \quad [NL] \leftrightarrows N + L$$

$$Kc_1 = \frac{[M]\cdot[L]}{[ML]} \quad Kc_2 = \frac{[N]\cdot[L]}{[NL]}$$

On peut donc calculer pL à partir de chaque équilibre :

- $pL = pKc_1 + \log\frac{[M]}{[ML]}$
- $pL = pKc_2 + \log\frac{[N]}{[NL]}$

d'où : $2pL = pKc_1 + pKc_2 + \log\frac{[M]}{[ML]}\frac{[NL]}{[N]}$

En prenant en compte l'équilibre global [ML] + N ⇆ M + [NL] et le fait que par hypothèse [ML] = [N], on en déduit que [NL] = [M].

Il vient : $$pL = \frac{1}{2}(pKc_1 + pKc_2)$$

e. *Complexe amphotère*

Dans certains cas, un complexe ML peut se comporter comme un ampholyte : c'est un donneur de ligand selon l'équation


[ML] $\leftrightarrows$ M + L caractérisée par pK_{c1}.

C'est un accepteur de ligand selon l'équation


$[ML_2]$ $\leftrightarrows$ **[ML]** + L caractérisée par pK_{c2}.

Une solution d'un complexe [ML] peut être considérée comme le mélange en quantité équivalente du donneur de ligand $[ML_2]$ et de l'accepteur non conjugué M.

D'où
$$pL = \frac{1}{2}\,(pKc_1 + pKc_2)$$

II. Influence du pH sur la stabilité des complexes

A. Généralités

Certains ligands L (par exemple F^-, CH_3COO^-, CN^-, NH_3) possèdent des propriétés basiques. Ils participent alors simultanément :

- à l'équilibre de complexation entre M et L ML $\leftrightarrows$ M + L
- à l'équilibre acide base entre la base L et l'acide conjugué LH LH $\leftrightarrows$ H^+ + L

Le pH a alors une influence sur la stabilité du complexe.

B. Notion de constante apparente de dissociation K'_c

Afin de rendre compte de l'influence du pH sur la stabilité du complexe, on définit une constante apparente de dissociation K'_c :

$$K'_c = \frac{[M]\cdot C_L}{[ML]} \quad \text{avec} \quad C_L = [L] + [LH]$$

$$C_L = [L] + [LH] = [L](1 + \frac{[LH]}{[L]}) = [L](1 + \frac{[H^+]}{K_a}),$$

d'où
$$K'_c = \frac{[M]\cdot C_L}{[ML]} = \frac{[M]\cdot[L]}{[ML]}(1 + \frac{[H^+]}{K_a})$$

Donc
$$K'_c = K_C(1 + \frac{[H^+]}{K_a}) \quad \text{et} \quad pK'_c = pK_C - \log(1 + \frac{[H^+]}{K_a})$$

C. Graphe $pK'_c = f(pH)$

Trois cas sont à envisager :

- **pH < pKa – 1**, alors $[H^+] > 10\ K_a$, donc 1 peut être négligé devant $\frac{[H^+]}{K_a}$

  $$pK'_c = pK_C - \log(\frac{[H^+]}{K_a}) = pK_c - \log[H^+] + \log K_a$$

  soit $pK'_c = pK_c + pH - pK_a$

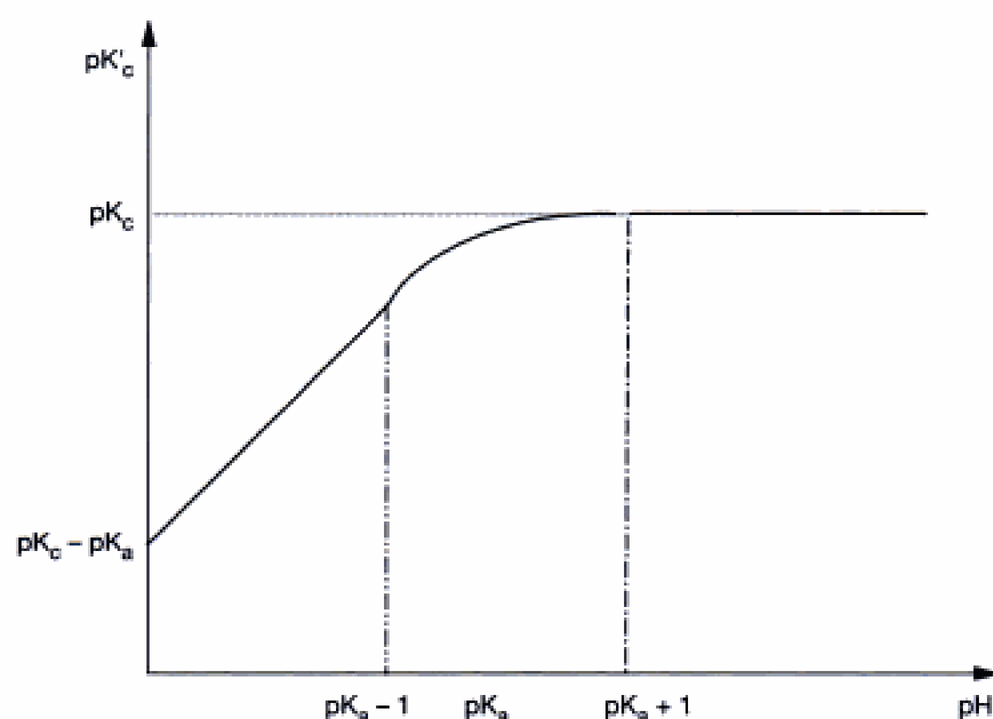
  La valeur du pK'_c est donc d'autant plus faible que le pH sera lui-même plus faible. Donc plus le pH sera faible, plus la stabilité du complexe sera faible.

- **pH > pKa + 1**, alors $[H^+] < 10\ K_a$, donc $\frac{[H^+]}{K_a}$ peut être négligé devant 1.

  $pK'_c = pK_c$; le pH n'a aucune influence sur la stabilité du complexe ;

• **$pK_a - 1 < pH < pKa + 1$** : aucune approximation n'est possible et

$$pK'_c = pK_C - \log\left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

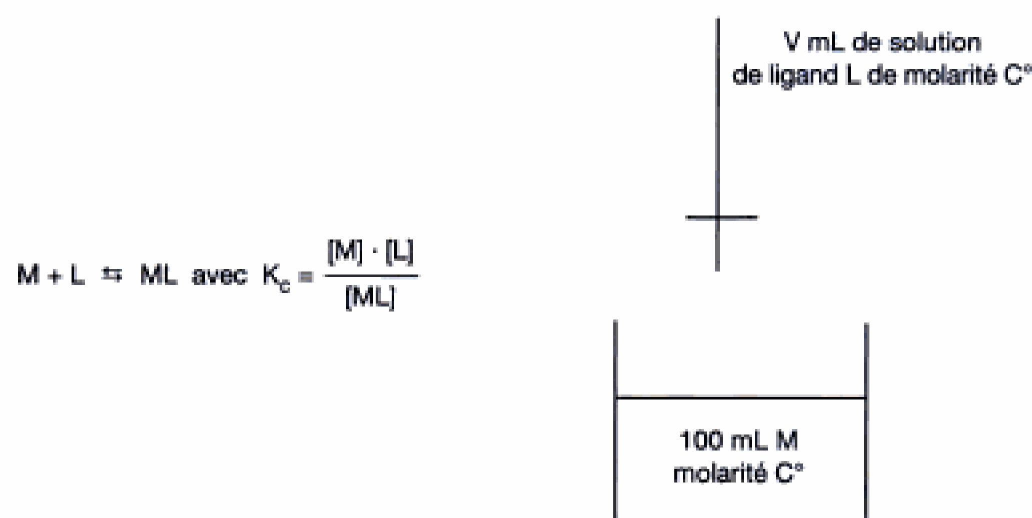


Donc pour éviter l'influence du pH sur la réaction de formation de complexe ; il suffit de se placer à un pH au moins supérieur d'une unité à la valeur du pK_a du ligand.

III. Volumétrie par formation de complexe

A. Courbes de titrage

On titre 100 mL d'une solution de molarité C° en M par une solution de molarité C° en L.



La courbe de complexation représente la variation de pL (ou de pM) en fonction du volume v de ligand versé.

1. Étude de pL = f(V)

- V = 0 mL : [L] = 0, donc pL tend théoriquement vers + ∞ ;
- V mL compris entre 0 et 100 mL : une partie des ions M se retrouvent sous forme de ML. Dans la solution existent donc un mélange de M etde ML ;

  donc, $pL = pKc + \log\frac{[M]}{[ML]}$ avec $[M] = \frac{100C° - VC°}{100 + V}$ et $[ML] = \frac{VC°}{100 + V}$

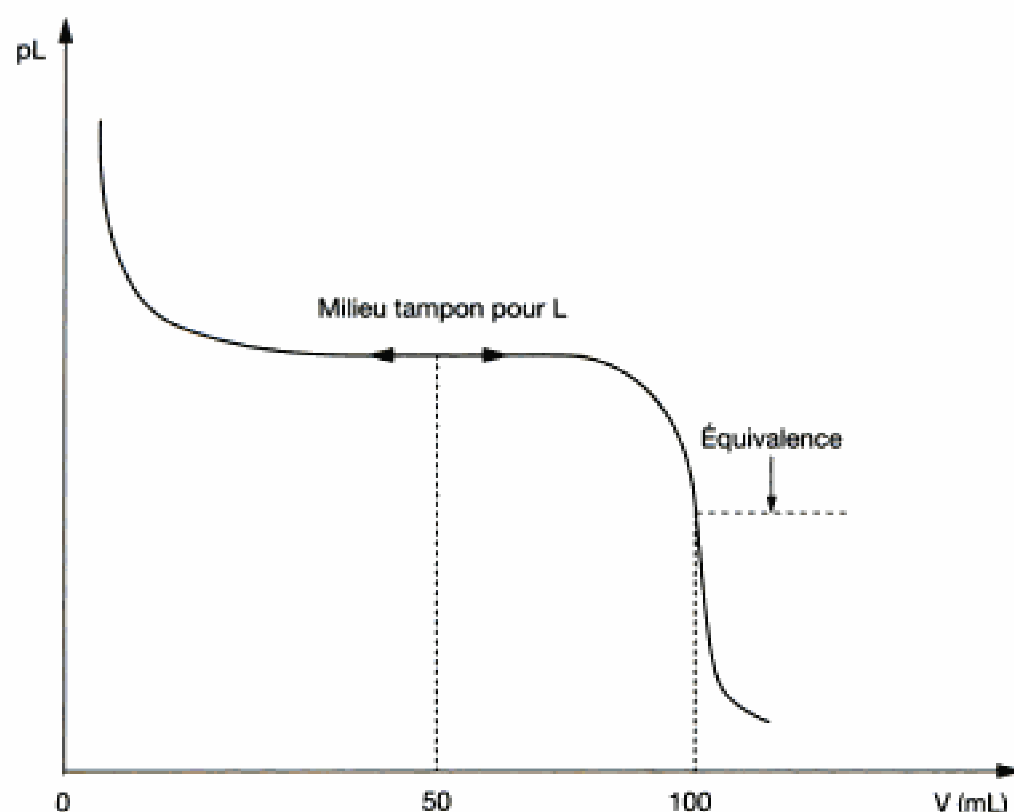
  d'où $pL = pKc + \log\frac{100 - V}{V}$

  Pour V = 50 mL, pL = pK_c ; c'est une solution tampon pour le ligand L ;
- V = 100 mL : la quasi-totalité de M a été transformée en ML. La solution peut donc être considérée comme une solution ne contenant que le complexe ML à une molarité.

  $C = C° \frac{100}{100 + V}$

  donc, $pL = \frac{1}{2}(pKc - \log C)$
- V > 100 mL : le ligand L ajouté reste sous forme libre. La solution contient donc un mélange de ML et de L.

  donc, $pL = -\log[L] = -\log C°\frac{V - 100}{V + 100}$



2. Étude de pM = f(v)

- V = 0 mL : [M] = C° donc pM = – log C° ;
- V mL compris entre 0 et 100 mL : une partie des ions M se retrouvent sous forme de ML. Dans la solution existent donc un mélange de M et de ML :

  $pM = -\log [M]$ avec $[M] = \dfrac{100C° - VC°}{100 + V}$

  donc, $pM = -\log \dfrac{(100C° - VC°)}{(100 + V)} = -\log C° \dfrac{100 - V}{100 + V}$

- V = 100 mL : la quasi-totalité de M a été transformée en ML. La solution peut donc être considérée comme une solution ne contenant que le complexe ML à une molarité C égale à $C° \dfrac{100}{100 + V}$

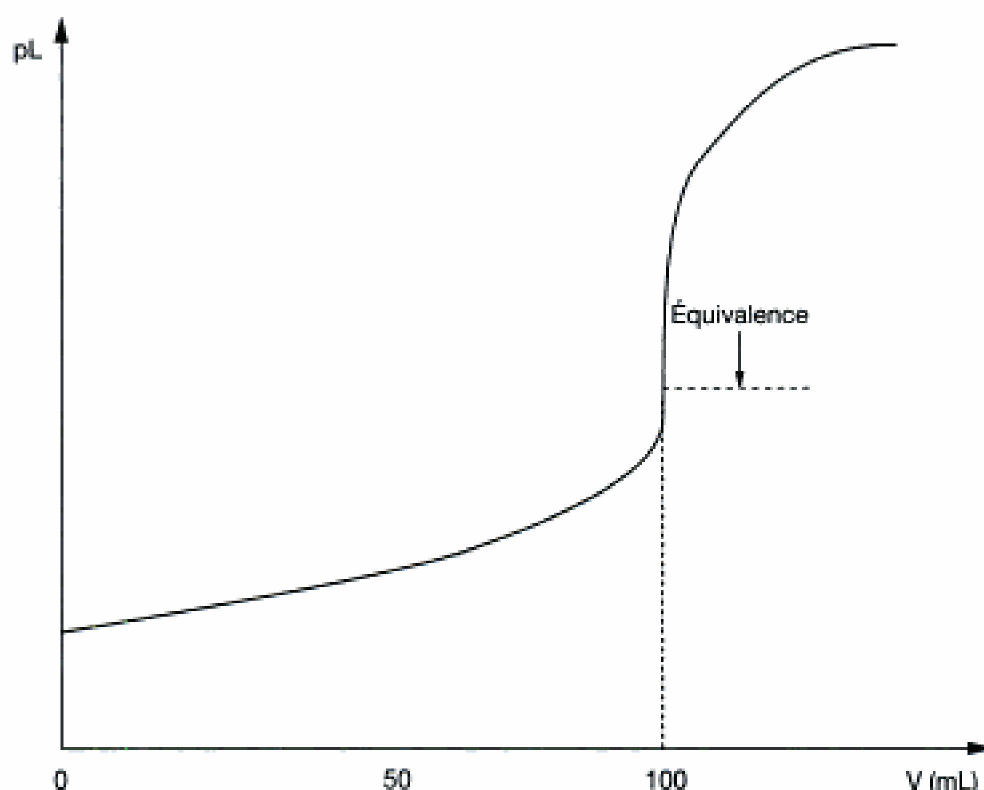
  donc, $pM = \dfrac{1}{2}(pKc - \log C)$

- V > 100 mL : le ligand L ajouté reste sous forme libre. La solution contient donc un mélange de ML et de L ;

  donc, $pM = pK_c + \log \dfrac{[L]}{[ML]}$

  avec $[L] = \dfrac{(VC° - 100C°)}{(100 + V)}$ et $[ML] = \dfrac{100C°}{(100 + V)}$

  donc, $pM = pK_c + \log \dfrac{V - 100}{100}$



B. Ligands utilisés lors du dosage des ions métalliques

Deux ligands, appelés complexons, sont particulièrement utilisés lors des dosages d'ions métalliques.

1. L'acide nitrilo-acétique ou NTA ou complexon I

C'est un tri acide faible AH_3 dont les pK_a sont respectivement égaux à 1,9 ; 2,5 et 9,7.
Pour ne pas subir l'influence du pH sur la réaction de complexation, il faudra donc se placer à un pH supérieur à 10,7.

2. L'éthylène di-amine tétra-acétique ou EDTA ou complexon II

C'est un tétra-acide faible YH_4 dont les pK_a respectifs sont 1,9 ; 2,7 ; 6,1 et 10,3.
Pour ne pas subir l'influence du pH sur la réaction de complexation, il faut se placer à un pH supérieur à 11,3.

C. Mise en évidence du point d'équivalence

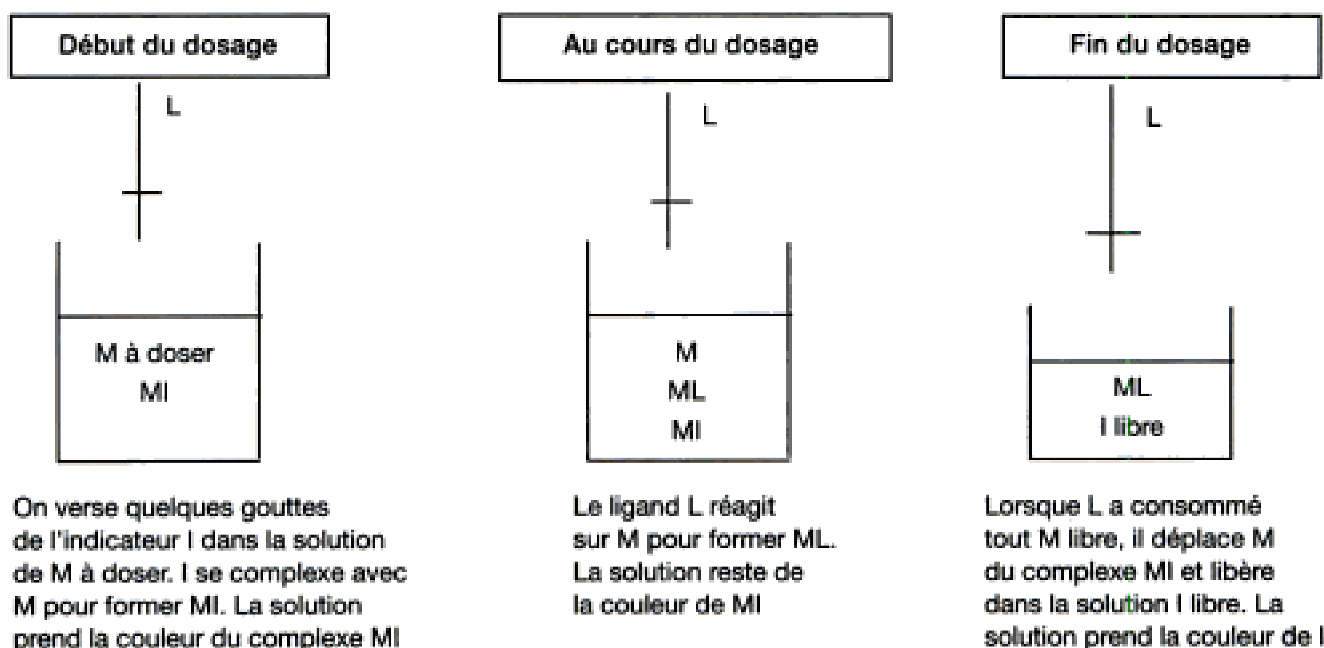
1. Par potentiométrie

En utilisant des électrodes indicatrices d'ions (cation M ou anion L), il est possible de tracer la courbe de titrage et de déterminer le point d'équivalence.

2. Indicateur coloré de fin de réaction

Les indicateurs colorés pour les dosages complexométriques sont des ligands I qui forment avec le cation M à doser un complexe MI. La couleur de MI est différente de celle de I.
On estime que :
- la couleur de I prédomine si $[I] > 10\ [MI]$;
- la couleur de MI prédomine si $[MI]] < 10[I]$

Le complexe MI est moins stable que le complexe ML.



Exemple d'indicateurs de M :
– *Le Noir Eriochrome T ou N.E.T.* : c'est un indicateur très utilisé notamment lors des dosages de Mg^{2+}.
– *Indicateur de Patton et Reeder* : il est très utilisé en biologie pour les ions Ca^{2+}.
– *Le pyridil-2'azo naphtol-2 ou P.A.N.* : c'est un indicateur des ions Cu^{2+}.
– *La murexide* : très utilisée lors du dosage des ions Ca^{2+}. L'intérêt majeur de cet indicateur est qu'il est possible, en choisissant de façon judicieuse les conditions opératoires, de rendre son virage spécifique des ions Ca^{2+} même en présence d'ions Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} en quantité équivalente.

IV. Applications de la réaction de complexation

A. Applications thérapeutiques qualitatives

1. Mise a profit de la différence de stabilité de complexes dans le traitement des intoxications par certains métaux

Lorsqu'un métal toxique est présent dans l'organisme en quantité excessive, il est habituel de tenter de favoriser son élimination et de réduire sa toxicité en administrant un médicament susceptible de le complexer ou de le chélater. Ainsi le principe du traitement de l'intoxication aux ions Pb^{2+} (saturnisme) repose sur l'administration du complexe YCa^{2-}. Il se forme le complexe YPb^{2-} plus stable que YCa^{2-}. Ce complexe beaucoup moins toxique que Pb^{2+} est éliminé par voie urinaire.



$$YCa^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow YPb^{2-} + Ca^{2+}$$

2. Interactions médicamenteuses liées à des phénomènes de complexation

Certains médicaments (tétracyclines, aminosides, furosémide, édétate de sodium, d-pénicillamine) forment des complexes avec des cations bivalents, en particulier avec les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+}. Cette formation de complexe entraîne une désactivation partielle de l'activité du médicament.

B. Application quantitative : complexonométrie

Cette technique met à profit le pouvoir complexant du complexon I (NTA) ; du complexon II (EDTA) ou du complexon III (sel di-sodique de l'EDTA) pour doser les cations et plus particulièrement les ions Ca^{2+} et Mg^{2+}.
On peut opérer de différentes façons :

1. Dosage direct

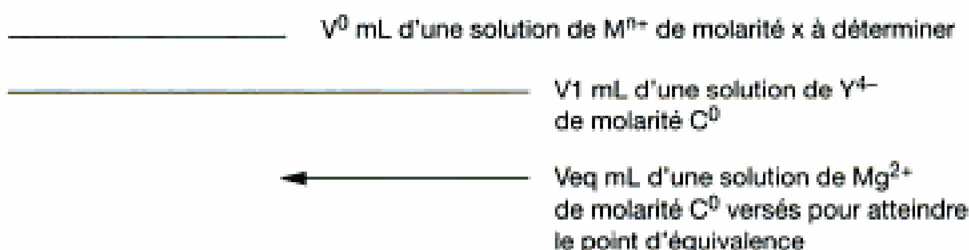
Le cation à doser est directement titré par une solution de complexon de molarité connue C°

V^0 mL d'une solution de Mg^{2+} de molarité x à déterminer

Veq mL d'une solution de Y^{4-} de molarité C^0 versés pour atteindre le point d'équivalence

$$x = \frac{VeqC^0}{V^0}$$

2. Dosage indirect (ou par retour)



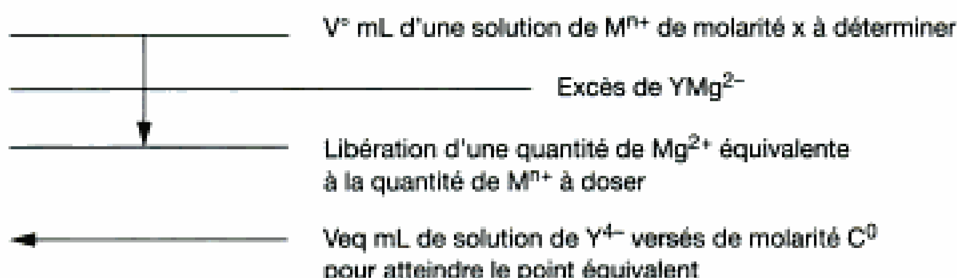
$$x = \frac{V1C^0 - VeqC^0}{V^0}$$

Cette méthode est utilisée lorsque l'on ne dispose pas d'indicateur pour l'ion M^{n+}.

3. Dosage par déplacement

Cette technique, qui suppose que le complexe formé entre Y^{4-} et M^{n+} soit plus stable que le complexe YMg^{2-}, s'effectue en deux temps :

- *premier temps* : à la quantité de cation M^{n+} à doser, on ajoute un excès de YMg^{2-}. Il y a libération dans le milieu d'une quantité de Mg^{2+} équivalente à celle de M^{n+} ;
- *deuxième temps* : les ions Mg^{2+} libérés sont dosés directement par le ligand Y^{4-}.



$$x = \frac{VeqC^0}{V^0}$$

Cette méthode, comme la précédente, est utilisée lorsque l'on ne dispose pas d'indicateur pour l'ion M^{n+}.

La réaction d'oxydo-réduction

4

Objectifs

- Savoir équilibrer les réactions d'oxydo-réduction sous forme ionique et sous forme moléculaire.
- Savoir calculer les potentiels redox.
- Connaître les principaux oxydants et réducteurs utilisés dans les dosages de nombreuses espèces mettant en jeu des réactions d'O.R.

I. Notions générales

A. Définitions : oxydant-réducteur, couple redox

1. Oxydo-réduction

Une réaction d'oxydo-réduction (O.R.) est une réaction d'échange d'électrons (e^-) entre un donneur et un accepteur d'électrons.
L'*oxydation* correspond à une perte d'électrons et la *réduction* à un gain d'électrons.
Un *oxydant* est une espèce chimique (atome, ion ou molécule) capable de fixer un ou plusieurs électrons.

Exemple :



$I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Un *réducteur* est un réactif chimique capable de céder à un autre réactif un ou plusieurs électrons.

Exemple :



$2\,I^- \rightarrow I_2 + 2\,e^-$

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

I^- est la forme réduite , I_2 est la forme oxydée. Fe^{2+} est la forme réduite , Fe^{3+} est la forme oxydée.

une réduction se traduit par une diminution du n.o :



$$\text{Exemple : } Cr^{VI} \xrightarrow{+3\,e^-} Cr^{III}$$

L'équilibrage d'une réaction d'O.R. à l'aide des n.o. est basé sur la conservation de la somme des n.o. Il faut au préalable repérer l'élément qui est réduit et celui qui est oxydé. Pour chaque élément, la variation totale du n.o. est la même en valeur absolue.

C. Potentiel normal redox ou potentiel redox standard

Tout déplacement d'e^- s'accompagne d'un courant électrique. L'équation redox $Ox + n\,e^- \leftrightarrows Red$ montre qu'il y a une relation entre la particule oxydée et la particule réduite, suite à un échange donné d'e^-, caractéristique du couple redox. Le potentiel électrique mesuré est donc lié à la nature du couple redox, à l'équilibre. Il est exprimé par l'*équation de Nernst* qui donne la valeur du potentiel E pris par une électrode inattaquable plongée dans une solution contenant à la fois l'oxydant et le réducteur.

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

E^0 est le potentiel normal (en volt) du couple redox à l'équilibre lorsque la concentration en oxydant est égale à celle en réducteur donc lorsque $[Ox] = [Red]$.
Si la forme réduite est un solide, [Red] est égale à 1

et $E = E^0 + \frac{0{,}06}{n} \log [Ox]$

D. Prévision du sens d'une réaction d'O.R. Force des oxydants et des réducteurs

Une réaction d'O.R. n'a lieu que si deux couples redox (1 et 2) sont opposés, chacun ayant son propre potentiel normal.

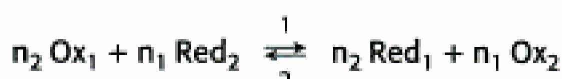


$Ox_1 + n_1\,e \rightarrow Red_1$



$Ox_2 + n_2\,e \rightarrow Red_2$

- Si l'équilibre va dans le sens $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$, cela veut dire que Ox_1 oxyde Red_2 et que Ox_2 ne peut oxyder Red_1. Donc Ox_1 est un oxydant plus fort que Ox_2.
  Si l'équilibre va dans le sens inverse, Red_2 est un réducteur plus fort que Red_1.
- Pour que l'équation d'O.R. se réalise, il faut que les deux couples échangent le même nombre d'e^-.
  L'équation devient donc :



$$n_2\,Ox_1 + n_1\,Red_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} n_2\,Red_1 + n_1\,Ox_2$$

  Cet équilibre est déterminé par une constante K.

$$K = \frac{[Red_1]^{n2} \cdot [Ox_2]^{n1}}{[OX_1]^{n2} \cdot [Red_2]^{n1}}$$

Les concentrations sont exprimées en molarité et n sont les coefficients stoechiométriques.

Si $K > 1$, $[Red_1] > [Ox_1]$ et $[Ox_2] > [Red_2]$.

Le couple ① est donc réduit par le couple ② et la réaction évolue dans le sens 1. Si $K < 1$: c'est l'inverse : le couple ① est oxydé par le couple ②.

À l'*équilibre* de la réaction redox, tous les couples sont obligatoirement au même potentiel : $E_1 = E_2$.

$$E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

En multipliant les deux membres par $n_1 \cdot n_2$, on obtient :

$$\log \frac{[Red_1]^{n2} \cdot [Ox_2]^{n1}}{[OX_1]^{n2} \cdot [Red_2]^{n1}} = \frac{n_1 \cdot n_2 \left(E_1^0 - E_2^0\right)}{0,06} = \log K$$

Pour que la réaction évolue dans le sens 1 ($K > 1$) il faut que E_1^0 soit supérieur à E_2^0.

▸ On en conclut que

Tous les oxydants des couples qui ont un potentiel normal supérieur au potentiel normal d'un réducteur d'un autre couple, l'oxydent.
Tous les réducteurs des couples qui ont un potentiel normal inférieur au potentiel normal d'un oxydant d'un autre couple, le réduisent.

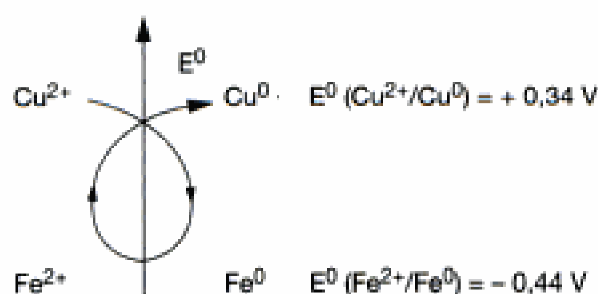
Le potentiel normal redox est une grandeur relative qui permet le classement quantitatif des réactions d'oxydo-réduction. Le système de référence est le couple $2\ H^+/H_2$ dont le potentiel normal est, par convention, égal à 0 volt. Les potentiels standards sont classés par ordre croissant. Plus le potentiel est élevé, plus la forme oxydée a « tendance » à accepter les e^-.
Pour que la réaction d'O.R. soit pratiquement totale, il est nécessaire que l'écart des potentiels standard atteigne 0,27 V au minimum.

En pratique, on utilise la règle du gamma γ :

Exemple :



$Cu^{2+} + Fe^0$



L'oxydant est transformé en son réducteur conjugué. Le réducteur est lui-même transformé en son oxydant conjugué.

La branche descendante du γ indique les réactifs, la branche montante indique les produits de la réaction.

II. Influence du pH en oxydo-réduction

A. Sur les réactions redox : équation générale

Certains oxydants et leurs réducteurs associés peuvent échanger des protons en même temps qu'ils échangent des e^-. Dans ce cas, le pH de la solution intervient dans l'expression du potentiel d'électrode.

Équation générale :



$$Ox_1 + x\,H_3O^+ + ne \rightleftarrows Red_1 + y\,H_2O$$

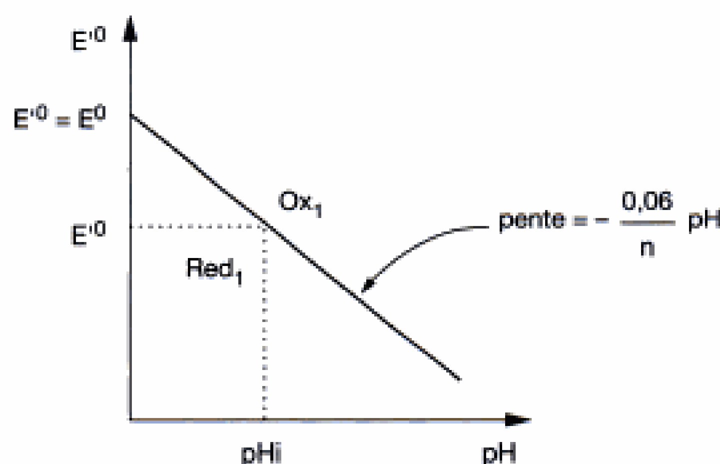
L'équation de Nernst s'écrit alors :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox_1]\cdot[H^+]^x}{[Red_1]}$$
$$= E^0 + \frac{0,06}{n}\log[H^+]^x + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$
$$= E^0 - \frac{0,06}{n}\,x\,pH + \frac{0,06}{n}\log\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$$

$E^0 - \frac{0,06}{n}\cdot x\cdot pH$ est appelé potentiel normal apparent E'^0 qui est variable pour chaque valeur de pH. Le pH influence le potentiel d'équilibre d'un couple redox et permet de définir des diagrammes de prédominance.

- si $E^0 = E'^0$, $\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = 1$, le couple est donc inerte vis-à-vis du pH ;
- si $E^0 > E'^0$, $\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} > 1$, l'oxydant prédomine ;
- si $E^0 < E'^0$, $\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} < 1$, le réducteur prédomine.

Si pH augmente, E'^0 diminue, donc : le pouvoir de l'oxydant diminue et le pouvoir du réducteur augmente.



B. Sur la précipitation des hydroxydes de la forme oxydée et/ou de la forme réduite

Les réactions de précipitation modifient la force des oxydants et des réducteurs puisqu'elles diminuent le potentiel. Pour qu'une réaction d'O.R. se réalise, il faut que la forme oxydée et la forme réduite soient solubles.

Prenons comme exemple l'évolution de la réaction d'O.R. entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le domaine de pH de 0 à 14.

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$
$$= 0,77 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Ceci n'est vrai que si $[Fe^{3+}]$ et $[Fe^{2+}]$ sont des composés solubles. Or, à partir de pH = 2, Fe^{3+} commence à précipiter sous forme d'hydroxyde, et $[Fe^{3+}]$ dans la réaction de Nernst ne peut provenir que de la dissociation de l'hydroxyde.

$$K_{sp} = [Fe^{3+}]\,[OH^-]^3 = 10^{-38}\,; \quad [Fe^{3+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3}$$

Comme $[OH^-] \cdot [H^+] = 10^{-14} = K_e$

$[Fe^{3+}] = \dfrac{K_{sp} \cdot [H^+]^3}{Ke^3} = 10^4 \cdot [H^+]^3$. Cette valeur de concentration est dépendante du pH.

L'équation de Nernst s'écrit alors : $E_2 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \dfrac{10^4 \cdot [H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$,

soit $E_2 = 0,77 + 0,24 - 0,18\ pH - \log [Fe^{2+}]$

$E_2'^0$ = potentiel normal apparent = 1,01 − 0,18 pH.

Plus le pH augmente, plus $E_2'^0$ diminue, plus les ions Fe^{2+} seront oxydés et précipiteront sous forme de $Fe(OH)_3$.

Le même raisonnement est applicable à $Fe(OH)_2$ qui commence à précipiter à partir de pH 7,5. Tout dépend du K_{sp} des hydroxydes $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$.

En tenant compte de ces valeurs, on calcule le potentiel apparent de la réaction suivante :

$$E_3 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \frac{K_{sp}\ (Fe(OH)_3) \cdot [H^+]}{K_{sp}\ (Fe(OH)_2) \cdot Ke}$$

$E_3'^0 = 0,23 - 0,06\ pH$

Ce potentiel normal apparent est indépendant de la concentration et dépendant du pH. Il diminue au fur et à mesure que le pH augmente.

En fonction du pH, trois systèmes redox sont possibles :

- Fe^{3+}/Fe^{2+} à pH < 2 ;
- $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ entre pH = 2 et pH = 7,5 ;
- $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ au-dessus de pH = 7,5.

Le potentiel d'équilibre des trois réactions redox s'affaiblit quand le pH augmente.

IV. Titrages par oxydo-réduction

A. Généralités

Une solution de réducteur peut être dosée par une solution d'oxydant non conjugué qui a un potentiel redox supérieur.
Il faut donc disposer d'un couple redox titrant et mettre en évidence nettement le point d'équivalence où le nombre d'e^- échangés est le même entre l'oxydant et le réducteur.
Au point d'équivalence, le nombre d'équivalent Red-Ox (nombre d'électrons) acceptés par l'oxydant est égal au nombre d'équivalent Red-Ox (nombre d'électrons) cédés par le réducteur.
Supposons que nous ayons à titrer V_1 mL d'une solution d'un réducteur Red_1 (potentiel normal E_1^0) de molarité M_1 et cédant n_1 électrons par mole et que, au point équivalent, nous ayons versé V_2 mL d'une solution d'un oxydant Ox_2 (potentiel normal E_2^0) de molarité M_2 et cédant n_2 électrons par mole. Nous écrirons :

Nombre d'équivalent Red-Ox cédés par le réducteur Red_1 = Nombre d'équivalent Red-Ox acceptés par l'oxydant Ox_2

$$M_1V_1 \cdot 10^{-3}\, n_1 = M_2V_2 \cdot 10^{-3}\, n_2$$

Au point équivalent, le potentiel de la solution est égal à $E = \dfrac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$

B. La mise en œuvre quantitative d'une réaction d'O.R. nécessite que la réaction soit totale

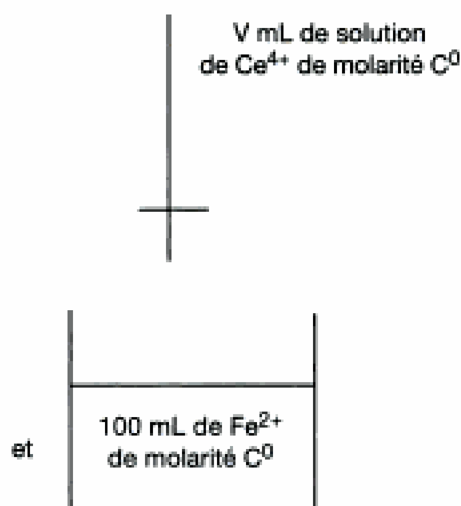


$$n_2\, Ox_1 + n_1\, Red_2 \rightarrow n_2\, Red_1 + n_1\, Ox_2$$

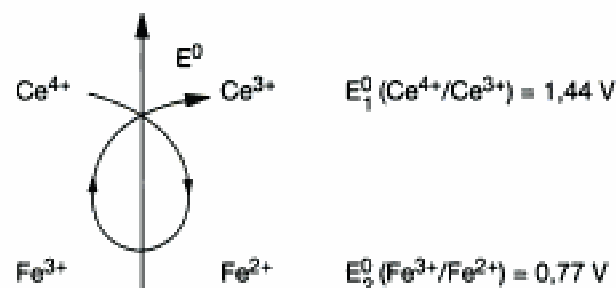
Il faut que la différence de potentiels entre les deux couples soit au moins égale à 0,36 V si les deux systèmes sont monoélectroniques (0,27 V, si l'un des deux est biélectronique).

C. La courbe de titrage

Supposons que l'on se propose de titrer 100 ml d'une solution de Fe^{2+} de molarité C^0 par une solution de Ce^{4+} de même molarité C^0 ;



Le dosage est-il possible ?



Oui car :
$E_1^0 > E_2^0$ et
$E_1^0 - E_2^0 = 0{,}67$ V est bien supérieur à 0,36 V

La courbe de titration représente les variation du potentiel E de la solution en fonction du volume v de réactif titrant versé. E = f(v).

- **V = 0** : la solution ne contient que les ions réducteurs Fe^{2+}

  $$E = E_2^0 + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77 + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

  En théorie $[Fe^{3+}] = 0$, la valeur de E devrait donc tendre vers $-\infty$. En réalité, il existe toujours des traces d'oxydant Fe^{3+} ; $[Fe^{3+}]$ est donc très petit mais non nul. Le potentiel ne peut être calculé, on peut simplement dire qu'il sera bien inférieur à la valeur de E_2^0.

- **0 < V < 100** : une partie des ions Fe^{2+}est oxydée en ions Fe^{3+} par les ions Ce^{4+} qui, eux, se trouvent réduit en Ce^{3+}. Dans la solution, nous avons donc en présence deux ions réducteurs Fe^{2+}, et Ce^{3+} et un ion oxydant Fe^{3+}.
  Pour calculer le potentiel de la solution, on considère que, parmi les deux réducteurs, seul le réducteur le plus fort Fe^{2+} manifeste ses propriétés réductrices : tout se passe donc comme si, en solution, nous avions uniquement un mélange de Fe^{2+} et de Fe^{3+}.

  $$[Fe^{2+}] = \frac{100 \cdot C^0 - V \cdot C^0}{100 + V} = C^0 \frac{100 - V}{100 + V} \quad \text{et} \quad [Fe^{3+}] = C^0 \frac{V}{100 + V}$$

  $$E = E_2^0 + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77 + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}77 + \log \frac{V}{100 - V}$$

■ *Pour V = 50mL, $E = E_2^0 = 0{,}77$ V*

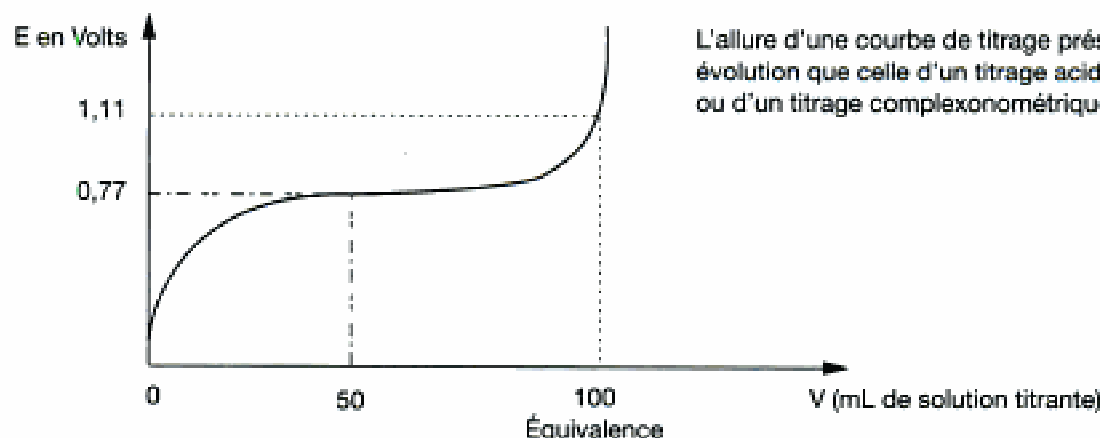
- **V = 100 mL** : c'est le point équivalent de la réaction. Tous les ions Fe^{2+} ont été oxydés en Fe^{3+}, ainsi $[Ce^{3+}] = [Fe^{2+}]$.

  $$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1\, E_1^0 + 1\, E_2^0}{1 + 1} = 1{,}11 \text{ V}$$

- **V > 100 mL** : dans la solution existent deux ions oxydants Fe^{3+} et Ce^{4+} et un ion réducteur Ce^{3+}. On considère que, parmi les deux ions oxydants, seul l'oxydant le plus fort Ce^{4+} manifeste ses propriétés oxydantes. Tout se passe donc comme si nous n'avions en solution que le couple Ce^{4+}/Ce^{3+}.

  $$\text{Avec } [Ce^{4+}] = \frac{VC^0 - 100 \cdot C^0}{100 + V} = C^0 \frac{V - 100}{100 + V} \quad \text{et} \quad [Ce^{3+}] = C^0 \frac{100}{100 + V}$$

  $$E = E_1^0 + 0{,}06 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 1{,}44 + \log \frac{V - 100}{100}$$



L'allure d'une courbe de titrage présente la même évolution que celle d'un titrage acido-basique ou d'un titrage complexonométrique.

D. La mise en évidence du point d'équivalence

La mise en évidence du point d'équivalence peut s'effectuer par :
- l'utilisation d'un voltmètre (brusque variation du potentiel) ;
- l'utilisation d'indicateurs colorés qui sont eux-mêmes des systèmes redox dont la couleur de la forme réduite : I_{Red} est différente de celle de la forme oxydée I_{Ox}.

  $$E = E_0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]}$$

  Quand $I_{Ox} = I_{Red}$, on est au potentiel de virage de l'indicateur qui est une caractéristique de cet indicateur. L'indicateur doit être choisi en fonction du potentiel de la réaction de titrage.

Les plus utilisés sont :
- les orthophénantrolines : pour le dosage du fer et d'autres métaux ;
- les solutions amidon-iode forment un complexe bleu dès qu'il y a libération d'iode ;
- la décoloration de réactifs titrants : $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
- la coloration de réactifs titrants : $IO_3^- \rightarrow I_2$

V. Applications quantitatives

Les méthodes de dosage en O.R. se classent suivant deux critères :
- la nature du réactif titrant ;
- le principe direct ou indirect du dosage (comme en acido-alcalimétrie ou en complexonométrie).

Les réactifs titrants ou solutions étalons peuvent être les suivants :

A. Principales solutions étalons réductrices

1. Solutions de Fe^{II}

Elles se préparent à partir du sulfate d'ammonium et de fer hexahydraté. Ces solutions ne sont pas stables en milieu neutre et le Fe^{2+} a tendance à s'oxyder. Pour cette raison, elles sont surtout utilisées en dosage indirect. C'est le cas du dosage par Fe^{II} :
- du Ce^{IV} ;
- du chrome ^{VI} ;
- de l'hydroxylamine ;
- du Mo^{VI}, des ClO_3^-…

2. Le thiosulfate de sodium : $Na_2S_2O_3$

Ce réducteur stable est très utilisé pour doser l'iode (qu'il soit directement en solution ou provienne d'une autre réaction d'O.R.).



$$2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

Cette réaction est appliquée au dosage de l'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel).

À une prise d'essai de solution d'hypochlorite, on ajoute un large excès de K I :



$$ClO^- + 2\ I^- + 2\ H^+ \rightarrow Cl^- + I_2 + H_2O$$

I_2 est titrée par une solution étalon de $Na_2S_2O_3$, ce qui permet de déterminer le titre en ClO^-.

B. Principales solutions étalons oxydantes

Les plus fréquemment utilisées sont :
- le permanganate de potassium : manganimétrie ;
- le cérium^{IV} : cérimétrie ;
- le dichromate de potassium : chromimétrie ;
- l'iode : iodométrie.

1. Manganimétrie

La manganimétrie comprend tous les titrages basés sur l'emploi d'une solution aqueuse de permanganate de potassium en milieu acide.

Le potentiel élevé du couple MnO_4^-/Mn^{2+} ($E^0 = 1{,}51$ V à pH = 0) traduit la force du pouvoir oxydant de MnO_4^-.



$$\underset{\text{(violet)}}{MnO_4^-} + 8\,H^+ + 5\,e \rightarrow \underset{\text{(incolore)}}{Mn^{2+}} + 4\,H_2O$$

Le MnO_4^- est lui-même l'indicateur coloré. On parle pour cette raison de système « auto indicateur ».

> **▸ Attention :** il est absolument nécessaire d'opérer en milieu dont le pH est proche de zéro. En effet, si l'on n'opère pas en milieu très acide, l'oxydation totale par MnO_4^- est incomplète et il y a formation de MnO_2(s).

En manganimétrie, les dosages sont pratiqués en présence d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique ne peut être utilisé car il serait lui-même oxydé par MnO_4^- avec libération de chlore.

En milieu sulfurique, le pouvoir oxydant d'une mole de permanganate correspond à cinq équivalents. Le titrage des solutions de MnO_4^- peut être effectué à l'aide :
- d'une solution 0,05 M d'anhydride arsénieux As_2O_3 ($As^{3+} \rightarrow As^{5+}$) :



$$As^{3+} \rightarrow As^{5+} + 2\,e^-$$



$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$



$$5\,As^{3+} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 5\,As^{5+} + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

- d'une solution 0,05 M d'acide oxalique :



$$COOH - COOH \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H^+ + 2\,e$$



$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$



$$5\,(CO_2H)_2 + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \rightarrow 10\,CO_2 + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

La solution titrée de $KMnO_4^-$ peut être utilisée pour doser en direct un grand nombre d'espèces moins oxydantes : l'eau oxygénée (méthode de la pharmacopée), les oxalates, les arsénites, les nitrites et, d'une manière générale, des cations métalliques réducteurs qui ont un potentiel normal d'oxydo-réduction suffisamment inférieur à 1,51 V (Fe^{2+}, Sn^{2+}, V^{3+}, Mo^{3+}...).

2. Cérimétrie

La cérimétrie regroupe l'ensemble des titrages réalisés à l'aide de solutions titrées de Ce^{IV}.

$$\frac{x\,V^0}{1000}\cdot 4 = \frac{M_1V_1}{1000}\cdot 6 - \frac{M_2V_2}{1000}\cdot 1 \quad\Rightarrow\quad x = \frac{6\,M_1V_1 - M_2V_2}{4\,V^0}$$

4. Iodométrie

Les solutions d'iode sont faiblement oxydantes mais peuvent être utilisées pour le dosage de réducteurs puissants :



$$I_3^- + 2\,e \leftrightarrows 3\,I^- \qquad E^0 = +\,0{,}54\ V$$

où I_3^- est l'ion triodure formé par dissolution de l'iode dans des solutions concentrées en iodure de potassium :



$$I_2\,(s) + I^- \rightarrow I_3^-$$

Les solutions d'iode sont jaune brun. Les solutions d'iodure sont incolores.

Le couple I_2/I^- est très utilisé car :

- il est son propre indicateur ;
- il n'est pas sensible au pH ;
- la valeur moyenne de E^0 permet d'utiliser :
  - soit le pouvoir oxydant de l'iode sur de nombreux réducteurs,
  - soit le pouvoir réducteur des iodures vis-à-vis de certains oxydants.

Dans le premier cas, on effectue un dosage par l'iode, dans le second, un dosage d'iode libéré à partir d'un iodure.

a. *Dosage par l'iode*

L'iode oxydera un réducteur de potentiel inférieur à 0,54 V. C'est un dosage direct où l'iode est son propre indicateur (système auto-indicateur).



$$I_2\,(\text{brun}) + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-\,(\text{incolore}) \qquad (1\ \text{mole}\ I_2\ \text{engage}\ 2\,e^-)$$

$$\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\,e^- \qquad (1\ \text{mole de Red engage}\ n\,e^-)$$

V_1 mL de Red de molarité M1

V_2 mL de I_2 de molarité M2

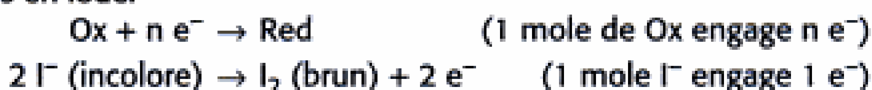
$$M_1V_1\cdot 10^{-3}\cdot n = M_2V_2\cdot 10^{-3}\cdot 2$$

On peut utiliser l'empois d'amidon qui permet de mieux voir la zone de virage (coloration bleue quand il y a I_2 en excès).

Ce dosage direct est appliqué aux dosages du thiosulfate de sodium, de l'anhydride arsénieux, des cyanures alcalins, du mercure, du formol…

b. *Dosage par les iodures*

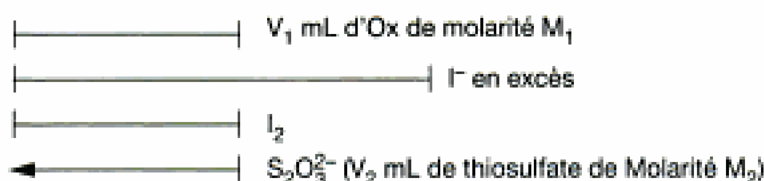
Les iodures réduiront un oxydant de potentiel supérieur à 0,54 V et seront transformés en iode.



$$\text{Ox} + n\,e^- \rightarrow \text{Red} \qquad (1\ \text{mole de Ox engage}\ n\,e^-)$$

$$2\,I^-\,(\text{incolore}) \rightarrow I_2\,(\text{brun}) + 2\,e^- \qquad (1\ \text{mole}\ I^-\ \text{engage}\ 1\,e^-)$$

On ne peut pas faire de dosage direct : la formation d'I_2 dans la solution qui doit devenir de plus en plus brune ne permet pas de mettre en évidence un point d'équivalence. Il faudra donc toujours faire des dosages en retour selon le principe suivant :







$Ox + n\,e^- \rightarrow Red$ (1 mole de Ox engage n e^-)

$2\,I^-$ (incolore) $\rightarrow I_2$ (brun) $+ 2\,e^-$ (1 mole I^- engage 1 e^-)

$2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$ (1 mole $S_2O_3^{2-}$ engage 1 e^-)

Nombre d'équivalents à doser = Nombre d'équivalents de thiosulfate

$$V_1 \cdot M_1 \cdot 10^{-3} \cdot n = V_2 \cdot M_2 \cdot 10^{-3} \cdot 1$$

VI. Applications des réactions d'oxydo-réduction

Les applications des réactions d'O.R. sont nombreuses.

A. En biologie

- La photosynthèse peut être considérée comme une réaction d'O.R. mettant en jeu le couple O_2/H_2O et nécessitant l'énergie lumineuse.
- La respiration est due à des réactions d'oxydo-réduction en chaîne qui ont lieu dans les mitochondries.
- Dans l'organisme circulent de nombreux métaux. Certains sont fixés à des protéines et à des enzymes et assurent des transferts d'e^- grâce à leur potentiel d'O.R. Au pH (# 7) des organismes vivants, Fe $(OH)_3$ précipite. De ce fait, *in vivo*, Fe^{III} est complexé :
  – avec l'hémoglobine (Fe^{II}) qui assure le transport de O_2 ;
  – avec la ferritine (Fe^{III}) qui est une forme de stockage du fer ;
  – avec les transferritines (Fe^{III}) qui transportent le fer ;
  – avec les cytochromes qui assurent les transports d'e^- dans les mitochondries.
- Au cours du traitement de certaines leucémies, seul As^{III} est actif et non As^{IV} qui est alors artificiellement complexé.

B. En milieu industriel

- Les piles : alcalines, au lithium…
- Les accumulateurs : batteries…
- La purification de l'air par oxydation chimique de produits soufrés : H_2S, C_2H_5SH…
- La photographie : réduction du bromure d'argent.
- Le fonctionnement des *air bag* est dû à une réaction d'O.R. qui va provoquer leur gonflement.
- La corrosion atmosphérique met en jeu de nombreuses réactions d'O.R. Les couples Fe^{2+}/Fe^0 et O_2/OH^- vont être à l'origine de la rouille.
- Les applications de l'électrolyse :
  – pour lutter contre la rouille, on peut former des oxydes protecteurs par anodisation ;
  – pour protéger des coques de navire ou des canalisations en sol humide, on peut réaliser une protection cathodique en reliant la masse métallique à un potentiel élevé pour qu'elle devienne la cathode d'une pile ;
  – etc.

ENTRAÎNEMENT

Série 1

1. Objectif : savoir équilibrer les réactions d'O.R.

Écrire la réaction ionique équilibrée d'O.R. de l'oxydation de Fe^{2+} (couple Fe^{III}/Fe^{II}) par MnO_4^- (couple Mn^{VII}/Mn^{II}).

2. Objectif : savoir équilibrer les réactions d'O.R.

Écrire la réaction ionique totale de l'oxydation des nitrites en nitrate (couple NO_3^-/NO_2^-) par le permanganate MnO_4^- (couple MnO_4^-/Mn^{2+}).

3. Objectif : savoir calculer le n.o. d'un élément.

Quel est le n.o. des métaux dans les formules suivantes : MnO_2, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$?

4. Objectif : savoir équilibrer une réaction d'O.R. par les n.o.

À l'aide des n.o., équilibrer la réaction de l'acide nitrique concentré sur le cuivre.

On donne les couples : NO_3^-/NO et Cu^{2+}/Cu^0

5. Objectif : savoir calculer un potentiel redox.

Quel sera le potentiel d'une solution renfermant :

a) 10^{-1} M/L de Fe^{3+} et 10^{-1} M/L de Fe^{2+}

b) 10^{-3} M/L de Fe^{3+} et 10^{-1} M/L de Fe^{2+}

On donne : $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771$ V

6. Objectif : savoir calculer un potentiel redox.

Quel sera le potentiel normal du couple Pb^{2+}/Pb si le potentiel mesuré, lorsque l'on plonge une électrode de Pb^0 dans une solution contenant 10^{-2} M de Pb^{2+} est de – 0,19 v ?

7. Objectif : savoir calculer une concentration à partir d'un potentiel.

Quel volume d'une solution de 0,1 M de Sn^{2+} doit-on ajouter à 20 mL d'une solution 0,05 M de Sn^{4+} pour mesurer un potentiel de 0,13 V ?

On donne : $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}13$ V

8. Objectif : savoir déterminer le sens des réactions d'O.R.

Écrire les équations ioniques équilibrées des réactions suivantes :



$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Fe^{2+} + Sn^{4+}$$



$$Cr^{2+} + Ag^0 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Cr^0 + Ag^+$$



$$NO_3^- + Cu^0 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} NO_2 + Cu^{2+}$$

On donne les E_0 de :



Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0,77 V



Sn^{4+}/Sn^{2+} + 0,15 V



Cr^{2+}/Cr^0 – 0,74 V



Ag^+/Ag^0 + 0,80 V



NO_3^-/NO_2 + 0,94 V



Cu^{2+}/Cu^0 + 0,34 V

Indiquer le sens de ces réactions et quel est l'oxydant et le réducteur.

9. Objectif : savoir trouver le couple oxydant et le couple réducteur.

Que se passe-t-il si on plonge une lame de cadmium métallique dans une solution de sulfate de cuivre ?

On donne : $E^0_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0{,}34$ V et $E^0_{Cd^{2+}/Cd^0} = 0{,}40$ V

Même question, si on plonge une lame de cuivre dans une solution de chlorure de cadmium.

10. Objectif : savoir calculer un potentiel à un pH donné.

Quel est le potentiel d'une solution obtenue en mélangeant 50 mL d'une solution 0,03 M en MnO_4^- tamponnée à pH 5 avec 100 mL d'une solution 0,015 M en Mn^{2+} tamponnée à pH 5 ?

On donne : $E^0_{Mn^{7+}/Mn^{2+}} = 1{,}50$ V

11. Objectif : savoir mesurer l'influence du pH sur les réactions d'O.R.

a) Connaissant E^0 (= 1,33 V) du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, établir la relation entre potentiels normaux apparents de ce couple et le pH, en supposant qu'il n'y a aucune précipitation.

b) Calculer le potentiel normal apparent : à pH = 7, pH = 4, pH = 1

Expliquer le rôle du pH dans le pouvoir oxydant du dichromate.

12. Objectif : connaître l'influence du pH sur le pouvoir oxydant.

Comment le couple IO_3^-/I_2 ajouté à une solution de pH inconnu permet-il de vérifier l'acidité ?

Justifier la réponse par le calcul du potentiel normal apparent.

On donne : $E^0 = 1{,}19$

13. Objectif : savoir calculer le potentiel d'équilibre d'une solution contenant des ions Ce^{4+} et Ce^{3+} à concentrations égales.

– à pH 0 $\quad E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}61$

– à pH 4 $\quad E_{[Ce(OH)_4/Ce^{3+}]} = 1{,}871 - 0{,}236$ pH

Série 2

20. Quel est le potentiel d'une solution obtenue en dissolvant dans 100 mL d'eau distillée 0,02 mole de $SnCl_2$ et 0,2 mole de $SnCl_4$?

On donne :

E^0 (Sn^{4+}/Sn^{2+} = 0,15 V ; E^0 (Cl_2/2 Cl^-) = 1,36 V

21. Sachant que le potentiel d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de nitrate cuivrique est de 0,28 volt, calculer la molarité de cette solution en ions nitrates.

On donne :

E^0 (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 volt

22. On titre 100 mL d'une solution contenant p gramme de $FeCl_3$, pur à 100 %, par une solution de $SnCl_2$ 0,1 M. Le point d'équivalence est atteint lorsque l'on a versé 100 mL de la solution de $SnCl_2$ 0,1 M. Quelle est la valeur de p ?

On donne :

E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V

E^0 (Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,14 V

E^0 ($Cl^{\bullet}/Cl^-$) = 1,36 V

$FeCl_3$: 162,5 g·mole^{-1}

23. Dans un bêcher on introduit 10 mL d'une solution d'iode décimolaire, 90 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon. La solution se colore en bleu. Combien de mL de thiosulfate décimolaire faut-il verser pour décolorer cette solution ?

24. Soit le système Red-ox suivant : Ox + 2 e$^-$ ⇆ Red. Le potentiel d'une solution aqueuse contenant 0,2 mole · litre^{-1} de Red et 0,3 mole·litre^{-1} de Ox est de 0,155 V. Quel est le potentiel normal de ce couple ?

Pour les corrections, se reporter à la page 140

La réaction de formation de composés peu solubles (réaction de « précipitation »)

5

Équilibre en phase hétérogène (solide/solution aqueuse)

Objectifs
- Savoir établir la constante de solubilité d'un produit peu soluble.
- Connaître l'influence du pH et de la formation de complexe sur la solubilité d'un produit.
- Savoir calculer les valeurs des concentrations en ions d'une solution saturée.
- Connaître les principales techniques de dosage par précipitation.

Nous allons étudier le comportement en solution aqueuse de *composés peu solubles* (le terme insoluble est à proscrire ; en effet, une solubilité peut être très faible mais elle n'est jamais nulle).
Il y a *équilibre en phase hétérogène*, s'il *existe du solide en suspension* dans la solution aqueuse, en équilibre avec les espèces chimiques de la solution.
Soit $A_n B_m$ le composé peu soluble. Si tout $A_n B_m$ est dissous, il ne reste pas de $A_n B_m$ solide en suspension. Il n'y a pas d'équilibre hétérogène.

Dans le cas contraire : $A_n B_m \downarrow \rightleftharpoons A_n B_m$ (dissous)

$$\updownarrows$$

$n\,A^{m+} + m\,B^{b-}$ (ions de la solution)

Les composés peu solubles répondent donc à ces *deux équilibres successifs*. On devra envisager le comportement des composés peu solubles sous *deux aspects différents* :
- d'une part, l'étude de la formation des composés peu solubles, c'est-à-dire l'étude des réactions de précipitation ;
- d'autre part, l'étude de la dissolution de ces composés peu solubles.

I. Notions générales

A. Définition de la solubilité

La solubilité s d'un composé dans l'eau pure est, par définition, la concentration en composé de la solution aqueuse saturée, c'est-à-dire la *concentration maximale* que peut atteindre la solution en composé dissous dans l'eau.
La solubilité est définie lorsque le système est à l'équilibre (même si le temps est long pour obtenir l'équilibre). Il reste du solide que l'on peut filtrer. La concentration en soluté du *filtrat* correspond à cette concentration maximale. L'opération de filtration ne modifie pas l'équilibre. La solubilité s'exprime en $mol \cdot L^{-1}$, $mmol \cdot L^{-1}$ ou $\mu mol \cdot L^{-1}$; éventuellement en $g \cdot L^{-1}$, $mg \cdot L^{-1}$ou $\mu g \cdot L^{-1}$...
L'ordre de grandeur de la solubilité dans l'eau est très différent selon la nature des composés. Elle peut être plusieurs fois molaire ou au contraire très inférieure à 10^{-6} M (micromolaire). Elle est toujours chiffrable, *jamais nulle* ; on ne parle que de composés peu solubles.
La solubilité dépend d'un certain nombre de facteurs : (*cf.* cours de chimie générale).

1. Facteurs physiques : principalement la température

L'influence de la température résulte du fait que la dissolution s'accompagne d'effet thermique. *La chaleur de dissolution peut être positive, négative ou nulle* :
- si elle est positive, la dissolution s'accompagne de dégagement de chaleur ; c'est un cas rare : *la solubilité diminue quand la température augmente*. Par exemple : $CaSO_4$ est moins soluble à chaud qu'à froid. Ceci explique l'entartrage des cumulus électriques ;
- le plus souvent, elle est négative. La dissolution consomme de la chaleur : *la solubilité augmente avec la température* ;
- parfois, elle est nulle : *la température n'influence pas la dissolution*. Par exemple : NaCl.

2. Facteurs chimiques

Si des substances chimiques, susceptibles de donner des réactions avec les espèces nées de la dissolution, sont présentes en solution, la solubilité est modifiée et on parle alors de solubilité apparente que l'on note s' par opposition à s dans l'eau pure.

II. Notion de produit de solubilité

A. Le produit de solubilité

L'équilibre de solubilité comprend deux équilibres successifs :



$$A_nB_m \downarrow \rightleftharpoons A_nB_m \text{ (dissous)} \rightleftharpoons n\,A^{m+} + mB^{n-}$$

Dans l'eau, dans le cas d'électrolytes forts, (seuls cas que l'on traitera ici) :



$$A_nB_m \text{ (dissous)} \rightarrow n\,A^{m+} + mB^{n-}$$

Il n'existe pas de forme $A_n\,B_m$ en solution, puisque le deuxième équilibre est totalement déplacé vers la droite.

- si les concentrations totales en ions A^{m+} et en ions B^{n-} sont telles que $a_A^n \cdot a_B^m$ deviendrait supérieur à K_{spAnBm}, alors une partie des ions A^{m+} et des ions B^{n-} précipitent sous forme $A_nB_m\downarrow$. L'équilibre solide/solution existe. La solution aqueuse contient les ions restant A^{m+} et B^{n-} en équilibre avec le solide formé : $A_nB_m\downarrow \rightleftarrows n\ A^{m+} + m\ B^{n-}$
Dans la solution $a'^n_A \cdot a'^m_B = K_{spAnBm}$; $a'_A < a_A$ théorique, $a'_B < a_B$ théorique.

Exemple – Formation d'un sel AB à partir d'une solution de sel soluble A^+,NO_3^- lors de l'addition d'une solution de sel soluble B^-, Na^+.
Composition de la solution initiale $[A^+] = [NO_3^-] = C_0$, soit a_0 l'activité des ions A^+ dans la solution initiale. On ajoute petit à petit des ions B^- (on supposera qu'il n'y a pas de variation de volume).

– tant que $a_B < \dfrac{KspAB}{a_0}$, la solution aqueuse reste limpide ; tous les ions B^- et tous les ions A^+ sont en solution ;

– lorsque a_B devient juste égal à $\dfrac{KspAB}{a_0}$, c'est le début de précipitation, situation limite où tout B^- est en solution, A^+ étant en solution à sa concentration théorique ;
– si a_B théorique devenait tel que $a_B \cdot a_0$ serait supérieur à K_{spAB}, la situation étant impossible, AB↓ précipite. Dans la solution : $a_B \cdot a_A = K_{spAB}$; avec $a_A < a_0$ et $a_B < a_{B\ théorique}$.

On parlera de fin de précipitation lorsque la quantité de A restant en solution est $< \dfrac{1}{1000}$ de la quantité initiale (il s'agit de quantité. Attention aux variations de volume).

Exemple – Titration d'une solution d'ions Cl^- par des ions Ag^+ (titrimétrie).
On titre 20 mL de solution de NaCl 10^{-2} M par une solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M. Quelle serait la quantité de Cl^- restant en solution au point d'équivalence ?
Réponse : $Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow$:
– dans le bilan de masse des Cl^-, $[AgCl\downarrow]$ représente la concentration en Cl^- disparus de la solution, $C_{totale\ Cl^-} = [[AgCl\downarrow] + [Cl^-]]$;
– dans le bilan Ag^+, $[AgCl\downarrow]$ représente la concentration en Ag^+ disparus de la solution, $C_{totale\ Ag^+} = [[Ag^+] + [AgCl\downarrow]]$;
– au point d'équivalence, la quantité d'ions Ag^+ introduite est égale à la quantité d'ions Cl^- à doser. $[Ag^+] + [AgCl\downarrow] = [Cl^-] + [AgCl\downarrow]$; $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{KspAgCl} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$.

Au point d'équivalence, la quantité d'ions Ag^+ introduite est égale à 0,20 mmol. (quantité d'ions Cl^- à doser). Le volume v' de solution de Ag^+, NO_3^- $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M utilisé est de $\dfrac{0{,}20}{0{,}015} = 13{,}33$ mL. Le volume total de la solution est : $v = 20 + 13{,}33 = 33{,}33$ mL.
La quantité de Cl^- restant en solution est :
$33{,}33 \cdot 1{,}34 \cdot 10^{-5} = 44{,}67 \cdot 10^{-5}$ mmol.

> Ces ions Cl^- restant en solution ne constituent pas ici (en titrimétrie) une erreur puisque la même quantité d'ions Ag^+ reste aussi en solution.

b. *Sur la dissolution*

Problème : quel est le volume d'eau minimal nécessaire pour dissoudre une quantité q_0 de soluté ?

On veut dissoudre une quantité q_0 d'un sel AB peu soluble (électrolyte fort) :

$$AB \text{ (dissous)} \rightarrow A^+ + B^-$$

On envisagera le cas simple d'une dissolution sans réaction secondaire, seuls A^+ et B^- apparaissent, $[A^+] = [B^-]$. Si tout q_0 est dissout dans un volume V, $[A^+] = [B^-] = \frac{q_0}{V}$ avec $a_A \cdot a_B < K_{spAB}$ puisque tout est dissout.

Le volume minimal V_0 est tel que : $[A^+]_0 = [B^-]_0 = \frac{q_0}{V_0}$ et que : $a_A \cdot a_B$ est juste $= K_{spAB}$. Dans la mesure où AB, composé peu soluble, est mis seul en dissolution $a_A = [A^+]$, $a_B = [B^-]$.

$$[A^+]\,[B^-] = K_{sp\,B}$$

> Pour $V > V_0$: $[A^+] = [B^-] = \frac{q_0}{V} < \frac{q_0}{V_0}$, on retrouve bien que $[A^+] \cdot [B^-] < K_{spAB}$, donc que la concentration de la solution est inférieure à la concentration de la solution saturée.

B. Relation entre la solubilité s et le produit de solubilité K_{sp}

La relation développée ici ne concerne que la solution saturée de composés peu solubles, en suspension *dans de l'eau pure* (les différents ions formés ne donnant pas de réaction secondaire dans l'eau pure).



$$A_nB_m \downarrow \rightleftharpoons nA^{m+} + mB^{n-} \; ; \quad K_{spAnBm} = a_A^n \cdot a_B^m$$

Soit **s** la solubilité de A_nB_m en $mol \cdot L^{-1}$, $[A] = n\,s\ mol \cdot L^{-1}$; $[B] = m\,s\ mol \cdot L^{-1}$

Dans l'eau pure, les coefficients d'activité sont égaux à 1 : $\gamma_A = 1$; $\gamma_B = 1$.

$K_{spAnBm} = [A]^n \cdot [B]^m$; $Ksp_{AnBm} = (ns)^n \cdot (ms)^m = n^n \cdot m^m \cdot s^{n+m}$;

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{Ksp_{AnBm}}{n^n \cdot m^m}}$$

Exemples – Le produit de solubilité du chlorure d'argent AgCl, $K_{spAgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$. Quelle est la solubilité s de AgCl dans l'eau pure ?

La solution saturée de AgCl dans l'eau pure est telle que en solution :

$[Ag^+] = [Cl^-] = s$ (s s'exprime en $mol \cdot L^{-1}$) ; $K_{spAgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-] = s^2$

$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{Ksp_{AgCl}} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$; $s_{AgCl} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$

Pour les halogénures :

- pour AgCl : $K_{spAgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$; $s_{AgCl} = 1{,}34 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$
- pour AgBr : $K_{spAgBr} = 5{,}25 \cdot 10^{-13}$; $s_{AgBr} = 7{,}25 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$
- pour AgI : $K_{spAgI} = 10^{-16}$; $s_{AgI} = 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$

Attention : pas de conclusion hâtive !

Pour AB_3 de $K_{spAB3} = 10^{-16}$; s_{AB3} = solubilité $mol \cdot L^{-1}$? $AB_3 \downarrow \rightleftharpoons A + 3B$

$[A] = s_{AB3}$; $[B] = 3\,s_{AB3}$; $K_{spAB3} = (s)\,(3s)^3 = 27\,s^4$

$s = \sqrt[4]{\dfrac{10^{-16}}{27}}$; $s_{AB3} = 4{,}39 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1} $\gg s_{AgI}$, alors que le $K_{sp} = 10^{-16}$ dans les deux cas.

On lit parfois : « *un composé est d'autant moins soluble que son produit de solubilité est plus petit* » Attention !! *Ceci n'est vrai que si les composés sont de même type*. En effet, comme nous venons de le voir, la relation $s = f(K_{sp})$ est liée à la structure du sel : pour tous les composés de type AB, $K_{sp} = s^2$; pour tous les composés de type AB_2, $K_{sp} = 4\ s^3$; pour tous les composés de type AB_3, $K_{sp} = 27\ s^4$.
On ne peut prédire l'ordre relatif des solubilités s dans l'eau pure à la vue du K_{sp} que pour des sels de même type.

En conclusion : les relations ainsi établies entre s et K_{sp} ne sont valables que dans l'eau pure et à condition que les ions ne donnent pas de réaction secondaire avec H_3O^+ ou OH^-.
D'une façon générale, les solutions contiennent plusieurs solutés, les équilibres peuvent y être multiples et doivent être tous pris en considération.

III. Solubilité des composés peu solubles dans des solutions complexes

A. Solubilité dans des solutions homoioniques : effet d'ion commun

Une solution est dite homoionique à une solution de AB si elle apporte soit des ions A, soit des ions B. Ce sera par exemple :
- une suspension de AgCl↓ dans une solution d'ions Ag^+ apportés par un réactif (exemple $AgNO_3$) ;
- une suspension de AgCl↓ dans une solution d'ions Cl^- apportés par un réactif (exemple KCl) ;
- le mélange d'ions Ag^+ et Cl^- apportés tous deux par des solutions de sels solubles, (par exemple $AgNO_3$ et NaCl) en proportions différentes (l'un étant en excès par rapport à l'autre).

Dans ces trois cas, ces ions entraînent un recul d'équilibre par *effet d'ions communs* :



$$AgCl\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

1. Quelle est la solubilité de AgCl dans une solution de $AgNO_3$ 10^{-3} M ?

Dans la solution initiale $[Ag^+]_0 = 10^{-3}$ M, $[NO_3^-]_0 = 10^{-3}$ M, on introduit du solide AgCl. La question posée est de calculer la quantité de AgCl qui se dissout dans un litre de solution ($K_{spAgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$).

Soit s_1' la solubilité en mol·L^{-1} de AgCl dans cette solution. La concentration en $[Cl^-]$ est le reflet de la dissolution de AgCl, les ions Cl^- ne proviennent que de la dissolution de AgCl ; $[Cl^-] = s_1'$. Lors de la dissolution de AgCl, si un ion Cl^- apparaît, un ion Ag^+ apparaît simultanément ; la concentration en $[Ag^+] = 10^{-3} + s_1'$. On peut affirmer que $s_1' < s$ (solubilité dans eau pure) puisqu'il y a recul d'équilibre de solubilité ; $s = \sqrt{KpAgCl}$.

$s_1' < 1{,}34 \cdot 10^{-5}$ mol · L^{-1} est négligeable devant 10^{-3}.

$[Ag^+] = 10^{-3} + s_1' \sim 10^{-3}$ M ;

$K_{spAgCl} = \gamma_{Ag^+} [Ag^+] \cdot \gamma_{Cl^-} [Cl^-]$.

- En supposant que l'on puisse négliger l'influence de la force ionique I :
  $K_{spAgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$; $1{,}8 \cdot 10^{-10} = (10^{-3})\, s_1'$; $s_1' = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$ mol · L^{-1}
- Mais les ions apportés par la solution $Ag^+NO_3^-$ créent une force ionique I :

  $I = \frac{1}{2}\left[C_{Ag} Z^2{}_{Ag^+} + C_{NO_3^-} \cdot Z^2{}_{NO_3^-}\right] = \frac{1}{2}\,(10^{-3} + 10^{-3}) = 10^{-3}$. Les coefficients d'activité γ des ions constitutifs du sel peu soluble sont tels que

  $-\log \gamma_{Ag^+} = -\log \gamma_{Cl^-} = 0{,}5 \cdot 1^2 \sqrt{10^{-3}}$.

  $\gamma_{Ag^+} = \gamma_{Cl^-} = 0{,}964$ $\quad 1{,}8 \cdot 10^{-10} = 0{,}964^2\,(10^{-3})\, s_1'$;

  $s_1' = 1{,}94 \cdot 10^{-7}$ mol · L^{-1}

Si on néglige l'influence de la force ionique, on considère que $\gamma_{Ag^+} = \gamma_{Cl^-} = 1$.
$s_1' = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$ · mol · L^{-1}.

2. Dosage gravimétrique

La gravimétrie est une très ancienne méthode qui consiste à mesurer une masse à l'aide d'une balance. C'est la méthode de mesure la plus précise. Elle s'applique au dosage d'ions capables de former un composé peu soluble. Celui-ci est alors récupéré sous forme d'un précipité qui est lavé et séché à poids constant. La masse de ce précipité est quantifiée par pesée. À cette masse correspond une masse de l'ion initialement présent dans le volume d'échantillon étudié.
Certes, quelques ions restent en solution puisque l'équilibre solide ⇄ ions constitutifs en solution est toujours respecté. Ces ions échappent à la pesée et constituent de ce fait l'erreur du dosage. Cette quantité est, toutefois, très minime (*cf.* exercice 8).
Ceci explique que la gravimétrie reste aujourd'hui une méthode référence. Lorsqu'on choisit la gravimétrie comme méthode de dosage, on choisit l'erreur acceptée. (*cf.* exercice 9).

B. Solubilité dans des solutions hétéroioniques

AB se trouve mis en présence d'ions autres que A et B. Les influences possibles sont nombreuses. On distinguera :

- l'influence des ions ne donnant pas lieu à des réactions secondaires. (influence de la force ionique) ;
- l'influence des ions ou des molécules susceptibles de réagir avec les anions ou cations constitutifs du composé peu soluble :
  - influence du pH,
  - réaction de complexation,
  - réaction de formation d'autre composé peu soluble.

1. Influence des ions ne donnant pas lieu à des réactions secondaires

Considérons l'équilibre : $MeX \downarrow \rightleftharpoons Me^+ + X^-$
Les ions A^+ et B^- apportés par un sel soluble AB ne donnant aucune réaction secondaire avec Me^+ et X^- créent la force ionique I.
$K_{spMeX} = a_{Me} \cdot a_X$ est constant ; $K_{spMeX} = \gamma_{Me}\,[Me] \cdot \gamma_X\,[X]$

Quand I augmente, les coefficients d'activité γ_{Me} et γ_X diminuent et les concentrations $[Me^+]$ et $[X^-]$ augmentent. L'augmentation des concentrations témoigne de l'augmentation de la solubilité s' de MeX.

2. Influence des ions ou des molécules susceptibles de réagir avec les anions ou cations constitutifs du composé peu soluble

Considérons, dans un milieu donnant lieu à des réactions secondaires, l'équilibre :



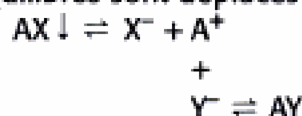
$$AX\downarrow \underset{K_{spAX}}{\rightleftharpoons} A^+ + X^-$$

Par exemple, la présence dans le milieu de Y^-, susceptible de donner la réaction



$$A^+ + Y^- \rightleftharpoons AY, \text{ de constante d'équilibre } K_{AY} = \frac{[AY]}{[A^+][Y^-]}$$

Plus K_{AY} est grand, plus les équilibres sont déplacés vers la droite.



$$\begin{array}{c} AX\downarrow \rightleftharpoons X^- + A^+ \\ + \\ Y^- \rightleftharpoons AY \end{array}$$

Lorsque $AX\downarrow$ est en équilibre avec la solution saturée de ses ions, l'addition de Y^- soustrait les ions A^+, AY se forme, et $AX\downarrow$ se redissout afin de répondre à la constante K_{spAX} puisque du solide AX est toujours en équilibre avec la solution.

Soit s' la solubilité de AX dans le milieu contenant Y^- ; X^- ne provenant que de la dissolution de AX, $[X^-] = s'$.

Tandis que $s' = \Sigma A = [A^+] + [AY]$ avec $[AY] = K_{AY}[A^+]\cdot[Y^-]$

$$s' = [A^+]\left[1 + K_{AY}(Y^-)\right] \; ; \quad [A^+] = \frac{s'}{\left[1 + K_{AY}[Y^-]\right]} \; ; \quad K_{spAX} = \frac{s'^2}{\left[1 + K_{AY}[Y^-]\right]}$$

Dans l'eau pure $K_{spAX} = s^2$ (s solubilité dans l'eau pure).

Ainsi :

$$\frac{s'^2}{\left[1 + K_{AY}[Y^-]\right]} = s^2$$

$s' > s$ puisque $K_{AY}\cdot[Y^-] > 0$; $(1 + K_{AY}[Y^-])$ est d'autant > 1 que K_{AY} est plus grand. Il y a dissolution de AX et ce d'autant plus que K_{AY} est plus grand.

Problème : quelles sont les conditions minimales de dissolution totale d'un sel peu soluble à l'aide d'un réactif Y (on négligera l'influence de la force ionique) ?

Exemple :

Soit un composé AX de $pK_{spAX} = 8{,}0$.

Quelle est la concentration minimale à donner à un réactif Y^- pour dissoudre 10^{-3} mol. de AX dans 1 litre, sachant que $A^+ + Y^- \rightleftharpoons AY$ avec

$$K_{AY} = \frac{[AY]}{[A^+][Y^-]} = 10^3 \text{ ?}$$

Question non superflue : a-t-on besoin d'ajouter Y^- pour dissoudre AX à 10^{-3} mol·L^{-1} ?

Réponse : oui puisque la solubilité dans l'eau pure $s = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4}$ M ; sans ajout de réactif on ne pourra pas dissoudre plus de 10^{-4} mol. par litre de AX.

$$K_{spMeX} = \gamma_{Me+} \cdot \gamma_X \, [Me^+] \, [X^-]$$

$$K_{spMeX} = \gamma_{Me+} \cdot \gamma_X \cdot (s') \; \frac{(s')}{1 + H_3O^+ / Ka}$$

$$(s')^2 = \frac{K_{spMeX}}{\gamma_{Me}\gamma_X}\left[1 + \frac{H_3O^+}{Ka}\right] \rightarrow s' = \sqrt{\frac{K_{spMeX}}{\gamma_{Me}\gamma_X}(1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka})}$$

$$(s')^2 = K_{spMeX}\left[1 + \frac{H_3O^+}{Ka}\right]$$

Cas limites : relations simplifiées

- $1 \gg \frac{H_3O^+}{Ka}$, soit $\frac{H_3O^+}{Ka} < 10^{-2}$; $[H_3O^+] < 10^{-2} K_a$; $pH > pK_a + 2$

  HX est négligeable, X^- prédomine, $(s')^2 = K_{spMeX}$; $(s') = \sqrt{K_{spMeX}}$;

  $s' = s$; $\log s' = \frac{1}{2} \log K_{spMeX}$

- $\frac{H_3O^+}{Ka} \gg 1$, soit $\frac{H_3O^+}{Ka} > 100$; $[H_3O^+] > 100\, K_a$; $pH < pK_a - 2$

  X^- est négligeable, HX est la forme prédominante $(s')^2 = K_{spMeX}\left[\frac{H_3O^+}{Ka}\right]$

$$\log s' = \frac{1}{2} \log K_{spMeX} + \frac{1}{2} \log H_3O^+ - \frac{1}{2} \log K_a$$

$$\log s' = \frac{1}{2} \log K_{spMeX} + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pH \quad \text{(droite de pente } -\frac{1}{2}\text{)}$$

▸ Analyse dichotomique des ions Me^{n+} basée sur la solubilité des sulfures Me_2S_n en milieu acide (exemple : cas des ions Me^{2+}).

Principe : $Me^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons MeS \downarrow$ caractérisé par K_{spMeS}

En solution aqueuse S^{2-} est la dibase du diacide H_2S.



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 10^{-7}$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \qquad Ka_2 = 10^{-14}$$

La concentration en $[H_2S]$ de sa solution aqueuse saturée 10^{-1} mol·L^{-1}

$$[S^{2-}] = K_{a1}K_{a2}\frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2} \; ; \; [S^{2-}] = 10^{-7} \cdot 10^{-14} \cdot \frac{10^{-1}}{[H_3O^+]^2} \; ; \; [S^{2-}] = \frac{10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

Lorsque le pH diminue la concentration $[H_3O^+]$ augmente, la concentration en forme $[S^{2-}]$ diminue.

> **▸ Pour l'analyse dichotomique :**
>
> À pH très acide, $[S^{2-}]$ est très peu concentré ; on précipite les sulfures MeS ↓ les moins solubles. Puis en augmentant progressivement le pH, $[S^{2-}]$ augmente progressivement. Les sulfures des métaux précipitent progressivement des moins solubles vers les plus solubles.

Étudions un exemple de précipitations séparatives :

Exemple – Séparation par précipitation des ions Cd^{2+}, Zn^{2+} et Mn^{2+}

On supposera que ces trois ions sont présents à la même concentration, par exemple, 10^{-2} M.

Les produits de solubilité sont respectivement : $K_{spCdS} = 10^{-26}$; $K_{spZnS} = 10^{-21}$; $K_{spMnS} = 10^{-16}$.

Ces trois sulfures sont de *même type* : MeS ; leurs solubilités peuvent être prévues en fonction des K_{spMeS}. CdS précipitera le premier, c'est-à-dire pour une concentration en $[S^{2-}]$ la plus faible (donc au pH le plus acide).

Pour prétendre faire une précipitation séparative, il faut pouvoir précipiter CdS seul sans toucher ni à Zn^{2+} ni à Mn^{2+}. On isolera alors CdS. En augmentant ensuite modérément le pH de la solution, il faudra précipiter ZnS en laissant Mn^{2+} en solution.

1re partie du problème : la précipitation séparative des deux ions Cd^{2+}, Zn^{2+} exige deux conditions :

– 1re condition : on veut précipiter « tout » CdS :

On pourra prétendre avoir précipité « tout » CdS si la quantité de Cd^{2+} restant en solution est $< \dfrac{1}{1000}$ de la quantité initiale, les ajustements aux pH se faisant sans variation de volume.

$$[Cd^{2+}] < \frac{10^{-2}}{1000} < 10^{-5}\ M\ ; \quad K_{spCdS} = 10^{-26}\ ;$$

$$[S^{2-}] > \frac{10^{-26}}{10^{-5}}\ ; \quad \frac{10^{-22}}{[H_3O^+]^2} > 10^{-21}\ ; \quad [H_3O^+]^2 < 10^{-1}\ ; \quad pH > 0{,}5$$

– 2e condition : laisser les ions Zn^{2+} en solution :

$$[Zn^{2+}]\,[S^{2-}] < K_{spZnS}\ ; \quad [Zn^{2+}] = 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}\ ; \quad [S^{2-}] < \frac{10^{-21}}{10^{-2}}\ ;$$

$$[S^{2-}] < 10^{-19}\ ; \quad \frac{10^{-22}}{[H_3O^+]^2} < 10^{-19}$$

$[H_3O^+]^2 > 10^{-3}$; pH < 1,5 au total : **0,5 ≤ pH < 1,5**

2e partie du problème : il faudra à nouveau que l'on puisse répondre aux deux conditions : ZnS « totalement » précipité, Mn^{2+} reste en solution… La démonstration sera analogue.

Réponse : 3,0 ≤ pH < 4,0

b. Influence de la complexation

Soit une suspension d'un composé peu soluble (solide en équilibre avec sa solution aqueuse saturée).



$$MeX\downarrow \rightleftharpoons Me^+ + X^- \qquad K_{spMeX}$$

• un ligand Z aura une influence sur l'équilibre de la solution si :



$$Me^+ + Z \rightleftharpoons MeZ^+ \qquad K_{sMeZ}$$

• un métal A aura une influence si :



$$X^- + A \rightleftharpoons AX^- \qquad K_{sAX}$$

Dans le premier cas, Me^+ se trouve soustrait de la solution aqueuse. Dans le deuxième cas, c'est X^- qui est soustrait de la solution aqueuse.

L'équilibre $MeX\downarrow \rightleftharpoons Me^+ + X^-$ est perturbé ; MeX↓ se dissout afin de répondre à K_{spMeX}.

▸ Exemple : étude de la solubilité en solution aqueuse ammoniacale d'un sel d'argent peu soluble dans l'eau

Les halogénures (Cl^-, Br^-, I^-) d'argent sont des sels peu solubles dans l'eau. Chaque halogénure Ag X est caractérisé par un K_{spAgX}.



$$AgX\downarrow \rightleftharpoons Ag^+ + X^- \quad K_{spAgX}$$

Sachant que l'ion Ag^+, en solution aqueuse, en présence d'ammoniaque, conduit à des complexes successifs :



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+ \qquad k_{s1} = 10^{3,3}$$
$$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad k_{s2} = 10^{3,9}$$

$$k_{s1} = 10^{3,3} = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+][NH_3]} \qquad k_{s2} = 10^{3,9} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[AgNH_3^+][NH_3]}$$

Soit s' la solubilité en $mol \cdot L^{-1}$ de l'halogénure d'argent AgX dans la solution aqueuse de NH_3.

$[X^-] = s'$ et $s' = \sum Ag$ en solution $= [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag\,(NH_3)_2^+]$

$[AgNH_3^+] = k_{s1}[Ag^+]\,[NH_3]$; $[Ag(NH_3)_2^+] = k_{s1}k_{s2}[Ag^+]\,[NH_3]^2$

$s' = [Ag^+]\,(1 + k_{s1}[NH_3] + k_{s1}k_{s2}[NH_3)^2)$

$$K_{spAgX} = \gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_X\,[X^-]\,[Ag^+] = s'\frac{s'}{((1+k_{s1}[NH_3] + k_{s1}k_{s2}[NH_3]^2)}\,\gamma_{Ag^+}\,\gamma_X$$

On négligera l'influence de la force ionique $\gamma_{Ag^+} = \gamma_X = 1$

$s'^2 = K_{spAgX}\,(1 + k_{s1}[NH_3] + k_{s1}k_{s2}[NH_3]^2)$;

$2 \log s' = \log K_{spAgX} + \log\,(1 + k_{s1}[NH_3] + k_{s1}k_{s2}[NH_3]^2)$

$$\log s' = \frac{1}{2}\log K_{spAgX} + \frac{1}{2}\log\,(1 + k_{s1}[NH_3] + k_{s1}k_{s2}[NH_3]^2)$$

Pour tracer le graphe rapidement, on étudiera les cas limites où certaines formes peuvent être considérées comme négligeables par rapport aux autres.

▸ Cas limites

- $1 \gg 10^{3,3}\,[NH_3] + 10^{7,2}\,[NH_3]^2$

  $s' = s = \sqrt{Ksp_{AgX}}$ $\quad \log s' = \log s$ (solubilité dans l'eau)

  Solubilité minimum, la concentration en NH_3 est sans influence lorsque :

  $10^{3,3}\,[NH_3] + 10^{7,2}\,[NH_3]^2 \leq 10^{-2}$; $[NH_3] \leq 4{,}8 \cdot 10^{-6}$ M ;

  $\mathbf{pNH_3 \geq 5{,}32}$

- $10^{7,2}\,[NH_3]^2 \gg 1 + 10^{3,3}\,[NH_3]$ (la concentration en NH_3 est importante, la forme complexée diammine est prépondérante)

  $\log s' = \frac{1}{2}\log K_{spAgX} + \frac{1}{2}\log\,[10^{7,2}\,(NH_3)^2] = \frac{1}{2}\log K_{spAgX} + 3{,}6 - pNH_3$

  $\log s' = f\,(pNH_3)$ est une droite de pente – 1 lorsque :

  $10^{7,2}\,[NH_3]^2 \geq 100\,(1 + 10^{3,3}\,[NH_3])$; $[NH_3] \geq 1{,}31 \cdot 10^{-2}$ M ;

  $\mathbf{pNH_3 \leq 1{,}88}$

■ Si on se posait la question pour $[Ag\,NH_3^+]$ peut-il être prépondérant ? On écrirait : $10^{3,3}\,[NH_3] \gg 1 + 10^{7,2}\,[NH_3]^2$; soit $10^{3,3}\,[NH_3] > 100 + 10^{9,2}\,[NH_3]^2$, et on montrerait que cette inéquation est impossible.

En résumé :

- $pNH_3 \geq 5{,}32$

  $\log s' = \log s = \frac{1}{2}\log K_{spAgX}$

  $\log s'$ AgCl = – 4,87 ; $\log s'$ AgBr = – 6,14 ; $\log s'$ AgI = – 8

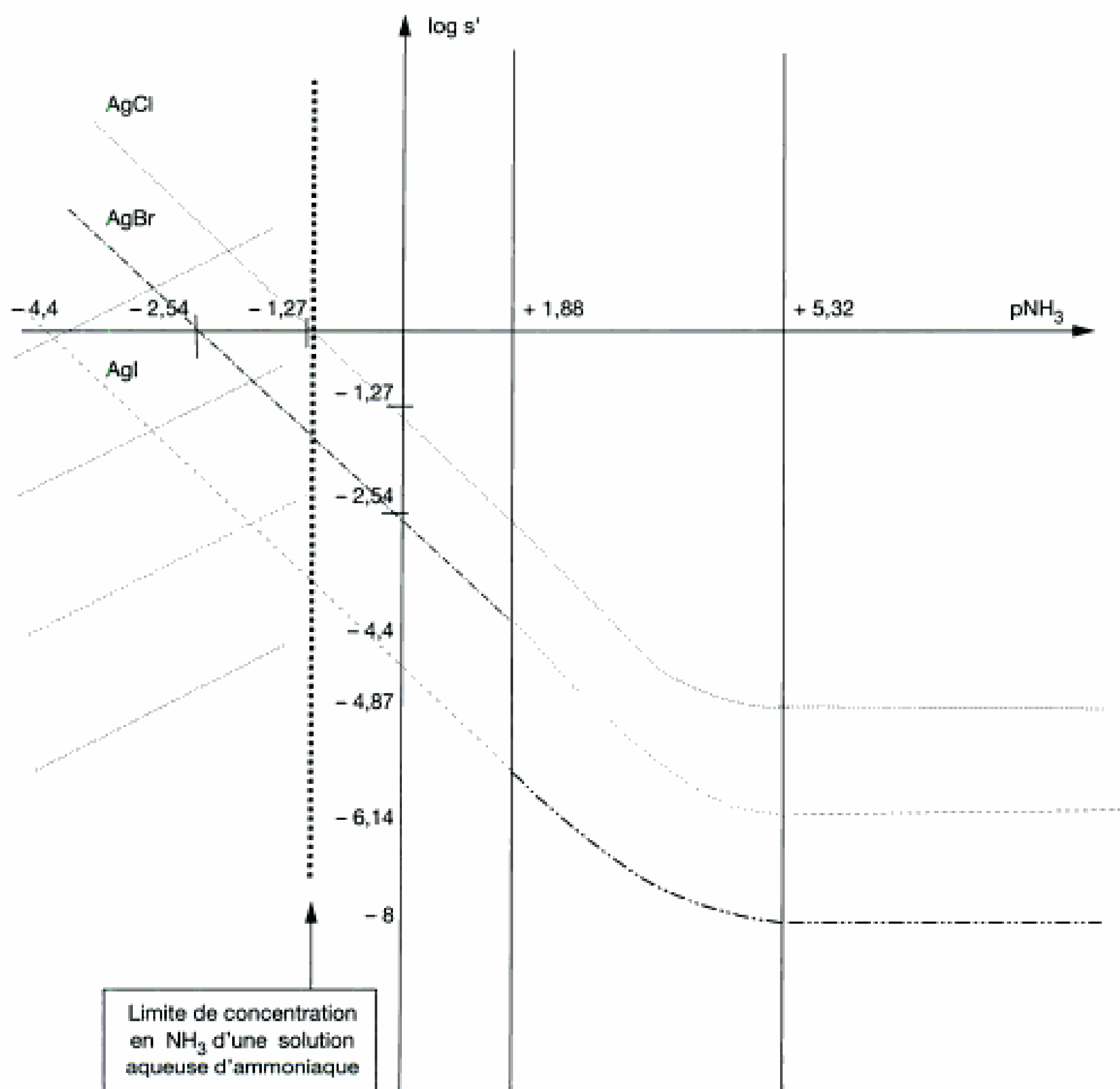
- $pNH_3 \leqslant 1{,}88$

$\log s' = \frac{1}{2} \log K_{spAgX} + 3{,}6 - pNH_3$

– pour AgCl, $\log s' = -1{,}27 - pNH_3$;

– pour AgBr, $\log s' = -2{,}54 - pNH_3$;

– pour AgI, $\log s' = -4{,}4 - pNH_3$



Le réactif du commerce est environ 10 Molaire, concentration maximale possible, correspondant à $\log NH_3 = 1$, c'est-à-dire $pNH_3 = -1$

▶ Conséquences dans le domaine analytique

Les trois halogénures donnent un précipité avec des ions Ag^+, il sera possible de les différencier par leur différence de solubilité dans une solution d'ammoniaque :

Ainsi, pour AgCl :

- dans NH_3 dilué ($pNH_3 = 0$), log s' = – 1,27 ; s' = $5{,}37 \cdot 10^{-2}$ M, soluble (à l'œil) ;
- dans NH_3 concentré (10 M) : log s' = – 0,27 ; s' = 0,537 M, soluble.

Pour AgBr :

- dans NH_3 dilué ($pNH_3 = 0$), log s' = – 2,54 ; s' = $2{,}88 \cdot 10^{-3}$ M, insoluble ;
- dans NH_3 concentré : log s' = – 1,54 ; s' = $2{,}88 \cdot 10^{-2}$ M, soluble.

Pour AgI : dans NH_3 concentré : log s' = – 3,4 ; s' = $3{,}98 \cdot 10^{-4}$ M, insoluble.

c. Influence d'ions susceptibles de former un autre composé peu soluble, avec un des ions constitutifs d'un composé peu soluble

On envisagera l'influence des ions susceptibles de former un autre composé peu soluble, avec un des ions constitutifs d'un composé peu soluble, sous deux formes complémentaires :

- influence sur la dissolution des composés peu solubles ;
- influence sur la réaction de précipitation.

▸ Influence sur la dissolution des composés peu solubles

Elle comprend deux aspects :

- dissolution dans une solution ionique où à un BA_1 solide ↓, on ajoute A_2^- susceptible de former un composé BA_2 peu soluble = déplacement mutuel des agents précipitants ;
- dissolution simultanée de deux sels peu solubles.

▹ Dissolution dans une solution ionique

Soit une suspension dans l'eau distillée d'un composé BA_1 peu soluble : $BA_1 \downarrow \rightleftharpoons B^+ + A_1^-$ (dans l'eau pure, la solution est très diluée, les coefficients d'activité γ_{B^+} et $\gamma_{A_1^-}$ sont égaux à 1) ; $K_{spBA1} = [B^+]\,[A_1^-]$.

À l'équilibre de dissolution, $[B^+]_0 = [A_1^-]_0 = \sqrt{KspBA_1}$.

À cette suspension, à l'équilibre, on ajoute un sel soluble A_2^-, Z^+ susceptible de former un composé peu soluble $BA_2 \downarrow$;



$$BA_2 \downarrow \underset{K_{spBA2}}{\rightleftharpoons} BB^+ + A_2^-$$

On considérera que $K_{spBA2} = [B^+]\,[A_2^-]$ (on néglige l'influence de la force ionique)

Initialement : $[B^+]_0 = [A_1^-]_0 = \sqrt{KspA_1B}$; on introduit A_2^-, Z^+ ; la solution contient les ions : B^+, A_1^-, A_2^-, Z^+.

- si $[A_2^-]$ est telle que $[B^+]_0\,[A_2^-] < K_{spBA2}$, la solution reste limpide, $[B^+] = [A_1^-] = \sqrt{KspA_1B}$
- si $[A_2^-]$ est telle que $[B^+]_0\,[A_2^-]$ serait supérieur à K_{spBA2}, $BA_2 \downarrow$ précipite ; B^+ disparaît de la solution, le produit $[B^+]\,[A_1^-]$ devient momentanément inférieur au K_{spBA1} ; $BA_1 \downarrow$ solide présent en excès se redissout de façon telle que $[B^+]\,[A_1^-] = K_{spBA1}$

1er cas : $K_{spBA2} < K_{spBA1}$; BA_2 est moins soluble que BA_1

Exemple :
On dispose d'une suspension de BA_1 seul dans l'eau pure,
$K_{spBA1} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$
$B\,A_1 \downarrow \rightleftharpoons B^+ + A_1^-$ (la situation initiale dans la solution est $[B^+] = [A_1^-] = 1{,}34 \cdot 10^{-5}$ M)
Pour quelle concentration en (A_2^-), BA_2 commence-t-il à précipiter ?

BA_2 précipite si $[A_2^-] \geqslant \dfrac{5{,}25 \cdot 10^{-13}}{1{,}34 \cdot 10^{-5}}$ soit si $[A_2^-] \geqslant 3{,}92 \cdot 10^{-8}$ M (soit pour un volume ajouté de l'ordre du µL).

Plus on ajoute de A_2^-, plus BA_1 (*solide*) se dissout ; A_1^- reste en solution, B est sous forme de précipité BA_2 ; $[A_1^-]$ est le reflet de la dissolution de BA_1.

cf. exercice 15.

2e cas : $K_{spBA1} < K_{spBA2}$

La précipitation de BA_2 est moins évidente, puisque le composé susceptible de se former est plus soluble que le produit initialement mis en suspension. Mais malgré tout, une concentration suffisante en A_2^- ajoutée permettra la précipitation de BA_2.

▷ Dissolution simultanée de deux composés peu solubles ayant un ion commun

Soit deux sels peu solubles BA_1 et de BA_2 ayant l'ion B en commun ; quelles sont les solubilités de BA_1 et de BA_2, si les deux sels solides sont mis en suspension dans de l'eau distillée ?

BA_1 et BA_2 génèrent tous les deux des ions B^+ lors de leur dissolution.

$$s'_1 = \text{solubilité de } BA_1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow s'_1 = [A_1^-] = \frac{K_{spBA_1}}{[B^+]}$$

$$s'_2 = \text{solubilité de } BA_2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow s'_2 = [A_2^-] = \frac{K_{spBA_2}}{[B^+]}$$

$$[B^+] = s'_1 + s'_2 \; ; \quad [B^+] = \frac{K_{spBA_1}}{(B^+)} + \frac{K_{spBA_2}}{(B^+)} \; ; \; [B^+]^2 = K_{spBA1} + K_{spBA2}$$

$$s'_1 = [A_1^-] = \frac{K_{spBA_1}}{\sqrt{K_{spBA_1} + K_{spBA_2}}} \; ;$$

$$s'_2 = [A_2^-] = \frac{K_{spBA_2}}{\sqrt{K_{spBA_1} + K_{spBA_2}}}$$

Cas le plus fréquent : Les deux K_{sp} des deux sels ayant un ion commun sont nettement différents l'un de l'autre.

▸ **Remarques pratiques :**

- Si *$[CrO_4^{2-}]$ est $> 7{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}, il y aura début de précipitation *avant* le point d'équivalence.
  Si *$[CrO_4^{2-}]$ est $< 7{,}2 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}, le début de précipitation aura lieu *après* le point d'équivalence.
  On choisira une concentration arbitraire raisonnable. Lors d'un dosage par définition, on ne sait pas quel volume de solution antagoniste on devra utiliser pour obtenir le point d'équivalence. On ne peut donc pas donner à la solution la concentration juste théorique en chromate de $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ M au point d'équivalence. On utilise une solution dans des conditions de concentrations proches.
- Il s'agit d'une méthode d'indication utilisable en *milieu neutre ou légèrement alcalin.*
  En effet :
  
  $CrO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- + H_2O \quad pK_a = 6{,}5$
  
  $HCrO_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CrO_4 + H_2O \quad pK_a = 0{,}7$
  Toute protonation de CrO_4^{2-} le fera disparaître de la solution.
- Les ions CrO_4^{2-} ne sont pas utilisables pour titrer des ions Ag^+ par des Cl^- (réaction de titration inverse) car dans ce cas, au départ, Ag^+ serait en présence de CrO_4^{2-} donc Ag_2CrO_4 serait formé avant toute addition de Cl^-.
  Au point d'équivalence, le déplacement de Ag_2CrO_4 par Cl^- pour former AgCl serait *trop lent*, donc trop tardif pour être utilisable comme indication dans un dosage.
- Par ailleurs, AgOH est un sel peu soluble, $K_{spAgOH} = 10^{-7,7}$
  AgOH peut précipiter au point d'équivalence si

  $$[OH^-] = \frac{10^{-7,7}}{1{,}34 \cdot 10^{-5}} = 1{,}49\ 10^{-3}\ M.$$

  Soit si pH $\geq$ 11,17. Ceci explique que les ions CrO_4^{2-} ne s'utilisent comme indicateur, uniquement en milieu neutre ou légèrement alcalin.

D'une façon générale pour résoudre ce type de problèmes, il ne faut avoir aucun *a priori* (*cf.* exercice 20).

IV. Volumétrie par réaction de formation de composés peu solubles

A. Courbe de titrage

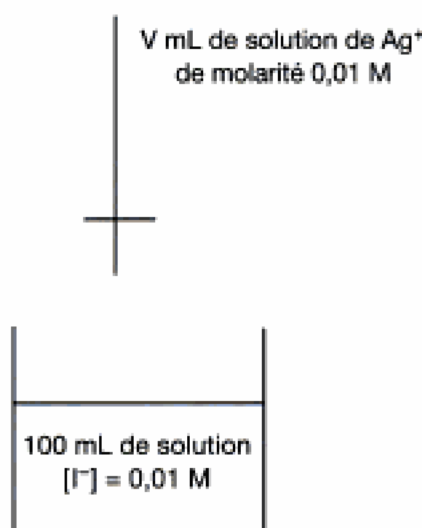
Soit à titrer 100 mL d'une solution 0,01 M en iodures par une solution 0,01 M en Ag^+.



$AgI\downarrow \leftrightarrows Ag^+ + I^- \qquad pK_{spAgI} = 16$

La courbe de titrage représente la variation de pAg^+ en fonction du volume v de solution d'Ag^+ versé.

- *V = 0 mL* : $[Ag^+] = 0$ donc pAg^+ tend théoriquement vers $+\infty$;
- *V mL (compris entre 0 et 100 mL)* : AgI commence à précipiter. Le K_{sp} de ce composé est vérifié.



Donc $[Ag^+] = K_{sp2}/[I^-]$ soit $pAg^+ = pK_{sp2} + \log [I^-]$.

$$[I^-] = \left(\frac{100 \cdot 0{,}01}{1000} - \frac{v \cdot 0{,}01}{1000}\right) \cdot \frac{1000}{100 + v} = 0{,}01 \frac{(100 - v)}{(100 + v)} \ ;$$

$$pAg^+ = pK_s + \log 0{,}01 \frac{(100 - v)}{(100 + v)}$$

ainsi :

– lorsque v = 5 mL	$pAg^+ = 13{,}96$
– lorsque v = 10 mL	$pAg^+ = 13{,}91$
– lorsque v = 25 mL	$pAg^+ = 13{,}78$
– lorsque v = 50 mL	$pAg^+ = 13{,}52$
– lorsque v = 75 mL	$pAg^+ = 13{,}15$
– lorsque v = 95 mL	$pAg^+ = 12{,}40$
– lorsque v = 99 mL	$pAg^+ = 11{,}70$

- *V = 100 mL* : les ions Ag^+ et I^- présents dans la solution ne proviennent que de la dissociation de la partie soluble de AgI.
  Donc : $pAg^+ = 0{,}5\ pk_{sp} = 8$;
- *V > 100 mL* : dans la solution existent :
  - les ions Ag^+ et I^- provenant de la dissociation de la partie soluble de AgI,
  - les ions Ag^+ provenant de l'excès de solution de Ag^+,
  - la concentration en ions Ag^+ provenant de la dissociation de la partie soluble de AgI est négligeable devant la concentration en ions Ag^+ provenant de l'excès de solution de Ag^+

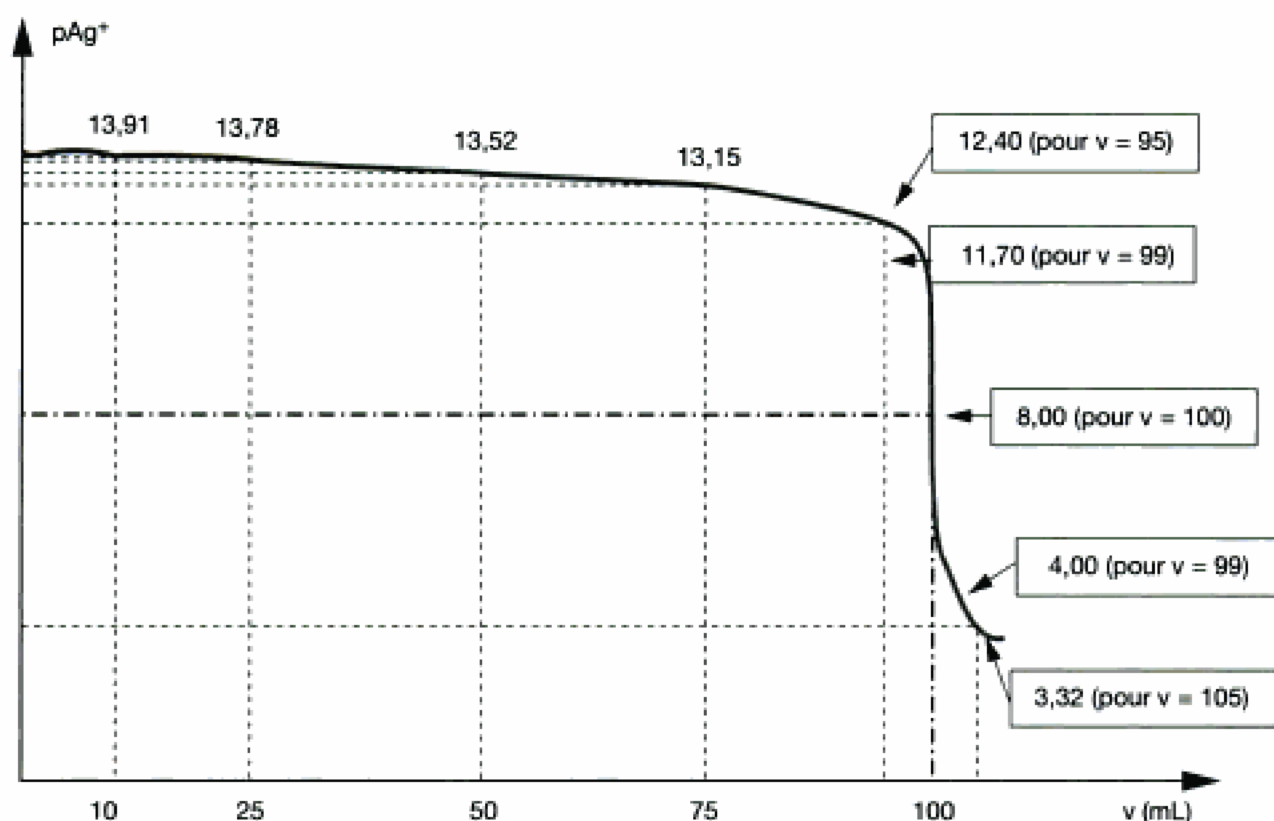
  Donc $$[Ag^+] = \left(\frac{v \cdot 0{,}01}{1\,000} - \frac{100 \cdot 0{,}01}{1\,000}\right) \cdot \frac{1\,000}{100 + v} = 0{,}01\ \frac{(v - 100)}{(100 + v)}$$

  Soit $$pAg^+ = -\log\ 0{,}01 \frac{(v - 100)}{(100 + v)} = 2 + \log\ \frac{(100 + v)}{(V - 100)}$$

  Ainsi :

– lorsque v = 101 mL	$pAg^+ = 4{,}00$
– lorsque v = 105 mL	$pAg^+ = 3{,}32$

L'examen des différentes valeurs de pAg^+ montre qu'il existe une brutale variation de pAg^+ autour du point équivalent, c'est-à-dire lorsque V = 100 mL (pAg^+ = 11,70 pour V = 99 mL et pAg^+ = 4,00 pour V = 101 mL ; donc $\Delta\ p_{Ag^+} = 7{,}7$ unités pour $\Delta V = 2$ mL).



B. Mise en évidence du point d'équivalence

1. Par potentiométrie

En utilisant des électrodes indicatrices d'ions A (Ag^+ dans l'exemple) ou B (I^- dans l'exemple), il est possible de tracer la courbe de titrage et de déterminer le point d'équivalence.

2. Par mise en évidence d'un excès d'ions dans le milieu réactionnel

a. Mise en évidence d'un excès d'ions Ag^+

La formation d'un composé peu soluble de chromate d'argent Ag_2CrO_4 de couleur « rouge brique » entre les ions Ag^+ et les ions chromates CrO_4^{2-} est mise à profit pour mettre en évidence le point d'équivalence lors du dosage direct d'ions formant des composés peu solubles avec les ions Ag^+. Ainsi, par exemple lors du titrage direct des ions Cl^- par les ions Ag^+
Cette méthode n'est applicable qu'en milieu neutre ou faiblement alcalin (*cf.* p. 113).

b. Mise en évidence d'un excès d'ions thiocyanate SCN^-

La formation d'un complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ de couleur « rouge sang » entre les ions ferrique Fe^{3+} et les ions thiocyanates SCN^- est mise à profit pour mettre en évidence le point d'équivalence (PE) lors du dosage direct d'ions Ag^+ par les ions SCN^-.
Cette méthode ne peut se faire qu'à des pH inférieurs à 2. En effet, à des pH supérieurs, les ions Fe^{3+} précipitent sous forme d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$.

ENTRAÎNEMENT

Série 1

Pour tous les exercices, on négligera l'influence de la force ionique, sauf précision particulière.

1. Objectif : comprendre que, lorsque l'équilibre solide/solution est atteint, la composition de la solution ne change pas si l'on ajoute à nouveau du solide.

a) 750 mg de sulfate de magnésium $MgSO_4$ de $pK_{sp} = 2{,}25$ sont introduits dans 100 mL d'eau distillée ; on agite jusqu'à obtention de l'équilibre ; quelle est la situation d'équilibre ? La masse moléculaire de $MgSO_4 = 120{\cdot}37\ g{\cdot}mol^{-1}$.

b) Même question si on introduit 1,00 g de $MgSO_4$?

c) Même question si on introduit 1,50 g de $MgSO_4$?

2. Objectif : comprendre qu'il existe une relation entre s et K_s.

Quelle est la solubilité dans l'eau distillée de l'iodure de plomb PbI_2 dont le pK_{sp} est de 9,0 ?

3. Objectif : comprendre que l'on ne peut pas classer les composés par ordre de solubilité en se basant uniquement sur la connaissance des K_{sp}.

Les pKsp du sulfate de calcium $CaSO_4$ et du sulfate d'argent Ag_2SO_4 sont respectivement 4,6 et 4,8. Quel est le sulfate le plus soluble ?

4. Objectif : comprendre les situations d'équilibre en fonction des proportions relatives mises en jeu.

Le K_{sp} du sulfate de Plomb $PbSO_4 = 2 \cdot 10^{-8}$. Quelles sont les valeurs de : $[Pb^{2+}]$, p_{Pb} et la quantité de Pb^{2+}, restant en solution, à l'équilibre dans les trois cas suivants ?

a) on mélange 100 mL de solution aqueuse de $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ M avec 25 mL de solution de Na_2SO_4 10^{-2} M

b) on mélange 100 mL de solution aqueuse de $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ M avec 50 mL de solution de Na_2SO_4 10^{-2} M

c) on mélange 100 mL de solution aqueuse de $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ M avec 75 mL de solution de Na_2SO_4 10^{-2} M

5. Objectif : comprendre ce qu'est le « début de précipitation ».

Le K_{sp} du sulfate de Plomb $PbSO_4 = 2 \cdot 10^{-8}$.
À 100 mL de solution de $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ M, on ajoute une solution de Na_2SO_4 10^{-2} M ; quel doit être le volume de la solution de Na_2SO_4 10^{-2} M introduit pour avoir un début de précipitation ? Quelle est la nature du composé qui précipite ?

6. Objectif : comprendre la notion de « fin de précipitation ».

Le K_{sp} du sulfate de Plomb $PbSO_4 = 2 \cdot 10^{-8}$.
À 100 mL de solution de $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-2}$ M, on ajoute une solution de Na_2SO_4 0,50 M. Quel doit être le volume de solution de Na_2SO_4 0,50 M à introduire pour avoir la fin de précipitation ?

7. Objectif : comprendre le recul de solubilité.

a) Sachant que $pK_{sBaSO_4} = 9{,}7$, quelle est la situation d'équilibre de la solution aqueuse saturée de $BaSO_4$?

b) Dans 100 mL d'une solution saturée de $BaSO_4$ on dissout, sans variation de volume, 5 mmol. de Na_2SO_4. Quelle est la valeur de pBa^{2+} de cette nouvelle solution ?

b1) On négligera l'influence de la force ionique.

b2) On tiendra compte de l'influence de la force ionique.

8. Objectif : estimation de l'erreur faite en gravimétrie.

On mélange 20 mL de solution 10^{-2} M de Na^+,Cl^- avec 20 mL de solution $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M de nitrate d'argent Ag^+,NO_3^- (réactif). AgCl ↓ précipite. Le précipité est lavé, séché à poids constant, puis pesé. Quelle est la quantité d'ions Cl^- restant en solution (on négligera l'influence de la force ionique) ?

9. Objectif : répondre aux exigences de la gravimétrie.

On veut doser des ions strontium Sr^{2+} en solution par gravimétrie, avec une erreur inférieure à 0,1 pour 1 000 : à 50 mL d'une solution 0,08 M d'ions strontium, on ajoute 25 mL de solution d'ions SO_4^{2-}. Quelle est la limite à donner à la molarité de la solution d'ions SO_4^{2-} ?
$pK_{spSrSO_4} = 6{,}42$

10. Objectif : comprendre l'influence de la force ionique.

Le pK_{sp} du sulfate de plomb $PbSO_4$ est de 7,7. Quelle est la solubilité de $PbSO_4$ dans une solution 10^{-2} M de $NaNO_3$?

11. Objectif : comprendre que l'eau pure peut parfois induire une réaction secondaire.

Le pK_{sp} d'un sel Ca_3X_2 est de 28,7. Quelle est sa solubilité dans l'eau distillée :

a) si X^{3-} est une base conjuguée de force nulle ?

b) si X^{3-} est la tribase correspondant au triacide de $pK_a = 2{,}23$; 7,21 et 12,32 ?

12. Objectif : bien comprendre que l'importance de la protonation sur la disparition d'un ion constitutif du sel peu soluble.

On veut dissoudre 200 mg d'oxalate de calcium dans 750 mL d'eau distillée. Quelle est la quantité minimale de protons (apportés par HCL) à ajouter (on supposera que l'addition n'entraîne pas de variation de volume).

La masse moléculaire de CaC_2O_4 est de 128,1 $g \cdot mol^{-1}$; le $K_{spCaC_2O_4} = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$; les pK_a de l'acide oxalique sont respectivement 1,25 et 4,21.

13. Objectif : comprendre que la solubilisation en fonction du pH peut mettre en jeu protons ou hydroxyles.

On agite jusqu'à obtention de l'équilibre 500 mg d'acétate d'argent avec 50 mL d'eau distillée. Sachant que l'acétate d'argent a pour masse molaire 166,9 $g \cdot mol^{-1}$ et pour pK_{sp} 2,70, que $pK_{spAgOH} = 7{,}70$ et que $pK_{a\ CH_3COOH/CH_3COO^-} = 4{,}75$.

a) Quelle est la quantité minimale d'ions OH^- à ajouter aux 50 mL de suspension (sans variation de volume) pour dissoudre tout l'acétate d'argent ?

b) Il serait également possible d'ajouter des protons pour obtenir la dissolution. Pourquoi ? Quelle serait la quantité de protons à ajouter ?

14. Objectif : comprendre que la complexation a pour effet de faire disparaître de la solution un ion constitutif du sel peu soluble, donc de solubiliser le sel peu soluble.

On veut dissoudre 303,3 mg de $PbSO_4$ dans 100 mL d'eau distillée, par ajout d'une quantité de ligand L.

a) À quelle condition doit répondre la concentration en ligand L de la solution aqueuse ?

b) Quelle est la quantité minimale de L à introduire ?

$pK_{spPbSO_4} = 7{,}7$ – masse molaire de $PbSO_4 = 303{,}3\ g \cdot mol^{-1}$ – pK du complexe $PbL^{2-} = 6{,}0$

15. Objectif : comprendre l'influence d'un ion susceptible de former un autre composé peu soluble, avec un des ions constitutifs d'un composé peu soluble.

À une solution aqueuse saturée de AgCl (en présence de AgCl (solide), on ajoute Na^+,Br^- de façon telle que la concentration (Br^-) ajoutée $= 5 \cdot 10^{-4}$ M. Quelle est la situation d'équilibre ?

$K_{sp\ AgBr} = 5{,}25 \cdot 10^{-13}$, $K_{spAgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ (on négligera l'influence de la force ionique).

16. Objectif : bien comprendre l'importance dans l'exercice précédent de la présence de l'excès de composé peu soluble.

À 500 mL d'une solution saturée AgCl filtrée, on ajoute 500 µL d'une solution de NaBr 10^{-2} M. Quelle est la situation d'équilibre ?

17. Objectif : comprendre les exigences de la précipitation séparative.

On dispose d'une solution aqueuse de sels solubles de Zn^{2+} et Pb^{2+}, de même concentration $= 10^{-2}$ M. On se propose de les séparer par précipitation de leurs hydroxydes en augmentant progressivement la concentration en ions OH^- dans la solution (le volume de la solution ne change pas). Les produits de solubilité sont tels que $pK_{spZn(OH)2} = 17{,}0$ et $pK_{spPb(OH)2} = 15{,}3$.

a) Quel est le pH minimal pour lequel on observe un début de précipitation ? Quelle est alors la nature du composé précipitant ?

b) Peut-on envisager une précipitation sélective (spécifique) par formation d'hydroxyde de l'un puis de l'autre ion ? Expliquer.

c) La concentration en ions Zn^{2+} de la solution initiale étant de 10^{-2} M, à quelle condition la concentration en Pb^{2+}, dans la solution initiale, doit elle répondre pour que la précipitation sélective soit possible ?

18. Objectif : prévoir l'évolution des concentrations des ions en solution lors d'un titrage argentimétrique.

On mélange 30 mL de NaCl 10^{-2} M.

a) + 5 mL de solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M.

b) + 10 mL de solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M.

c) + 15 mL de solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M.

d) + 19 mL de solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M.

e) + 21 mL de solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M.

f) + 30 mL de solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M.

Dans tous les cas, calculer pAg, puis tracer la courbe pAg = f(x) où x est le volume de solution de $AgNO_3$ $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M en mL.

Série 2

19. Le pK_{sp} d'un sel AB est de 8,5. Quels sont les pK_{sp} des sels AB_2 et AB_3 de même solubilité ?

20. On met en suspension dans 200 mL d'eau distillée 20 mg d'un sel CaX (électrolyte fort). On agite jusqu'à l'obtention de l'équilibre. On mesure la concentration en ions Ca^{2+}, elle est égale à $5{,}1 \cdot 10^{-5}$ M. Sachant que la masse molaire de CaX est 128,1 $g \cdot mol^{-1}$ et que X^{2-} ne réagit pas avec H_2O :

a) Quelle est la situation d'équilibre ? ($[Ca^{2+}]$, $[X^{2-}]$, CaX en mmol et mg)

b) Quel est le pK_{sp} de CaX ?

c) À quelle condition devrait répondre K_{sp} pour que les 200 mg de CaX soient dissous dans les 200 mL d'eau ?

Réponses

La force ionique $I = {}^1/_2\,(10^{-2} \cdot 1^2 + 10^{-2} \cdot 1^2) = 10^{-2}$.
Pour $I < 0{,}02$, la relation semi empirique entre le coefficient d'activité d'un ion γ_i et I est :
$\log \gamma_i = -\,0{,}5\, Z_i^2 \sqrt{I}$
Na^+ et NO_3^- sont monovalents, leurs γ sont égaux et tels que : $\log \gamma = -\,0{,}5 \cdot 1^2 \sqrt{10^{-2}}$
$\log \gamma = -\,0{,}05$; $\gamma_{Na^+} = 0{,}89$; $\gamma_{NO_3^-} = 0{,}89$

22.

a) Espèces en solution : A, B et AB.
$[AB]_{total} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M ; $[A] = [B]$
$[AB] + [A] = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M ;
$[A]^2 + 10^{-3}\,[A] - 1{,}6 \cdot 10^{-5} = 0$
$[A] = 3{,}53 \cdot 10^{-3}$ M ; $[B] = 3{,}53 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[AB] = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ M

b) Quantité de A ajouté : 1 mmol. $[AB] + [A] = \dfrac{4+1}{250}$ $= 2 \cdot 10^{-2}$ M ; $[AB] + [B] = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M
$[A]^2 - 3 \cdot 10^{-3}\,[A] - 2 \cdot 10^{-5} = 0$;
$[A] = 6{,}22 \cdot 10^{-3}$ M ; $[B] = 2{,}22 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[AB] = 1{,}38 \cdot 10^{-2}$ M

23. NaB est un électrolyte fort $[Na^+] = [B^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ M.
On y dissout AB ,à l'équilibre $[B^-] = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ M.
$[B]_{apportés}$ par NaB $= 2 \cdot 10^{-3}$ M. $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ M de B^- proviennent de la dissociation de AB, ils ont été formés simultanément à la même quantité de A^+.
$[A^+] = 8 \cdot 10^{-4}$ M.
Concentration analytique $C_{AB} = [AB] + [AB_{disp}] = [AB] + [A] = 2{,}24 \cdot 10^{-2} + 8 \cdot 10^{-4}$
$C = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$ M
Vérification : $C_{AB} = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$ M ; NaB $2 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[AB] + [A] = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$ M
A en solution ne peut provenir que de AB ; B en solution peut provenir de NaB et de AB (la quantité provenant de AB est égale à la quantité de A).
$[B]_{total} = 2{,}50 \cdot 10^{-2}$ M.
$[B] = 2{,}5 \cdot 10^{-2} - [AB]$; $[A] = 2{,}3 \cdot 10^{-2} - [AB]$;
$[AB]^2 - 4{,}81 \cdot 10^{-2}[AB] + 5{,}75 \cdot 10^{-4} = 0$
L'équation a deux racines arithmétiques :
$[AB] = 2{,}59 \cdot 10^{-2}$ M **et** $[AB] = 2{,}22 \cdot 10^{-2}$ M
Une seule est acceptable ; la racine
$[AB] = 2{,}59 \cdot 10^{-2}$ M est incompatible avec l'énoncé – [AB] est au maximum égale à $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ M. Seule $[AB] = 2{,}22 \cdot 10^{-2}$ M est acceptable. $[A] = 8 \cdot 10^{-4}$ M ;
$[B] = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ M.

La réaction acide-base – Chapitre 2

Série 1

1. Soit le couple RNH_3^+/RNH_2 dont le pK_a est de 9,70.
Équation d'acidité :
$RNH_3^+ + H_2O \leftrightarrows RNH_2 + H_3O^+$;



$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[RNH_2]}{[RNH_3^+]}$$

Équation de basicité :
$RNH_2 + H_2O \leftrightarrows RNH_3^+ + OH^-$;



$$K_b = \frac{[OH^-]\,[RNH_3^+]}{[RNH_2]}$$

$K_a = 10^{-9{,}70}$; $K_b = 10^{-4{,}30}$

2.

a) $HClO_4$ est un acide fort :
$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$.
100 µL d'une solution d'acide perchlorique $HClO_4$ 0,02 M apportent 2 micromol ($2 \cdot 10^{-3}$ mmol.) de protons H_3O^+. Le volume est de 200 mL.

$$[H_3O^+] = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{200} = 10^{-5}\ \text{M.}$$

pH = 5,00

b) Si on dilue au 1/200e, la concentration analytique en $HClO_4$ devient $= 5 \cdot 10^{-8}$ M.
$[ClO_4^-] = 5 \cdot 10^{-8}$ M ; $[OH^-]$ est–il négligeable devant $[ClO_4^-]$? **non**

$$[H_3O^+] = [ClO_4^-] + [OH^-] = \frac{5 \cdot 10^{-8} + 10^{-14}}{[H_3O^+]}\ ;$$

$[H_3O^+]^2 = 5 \cdot 10^{-8}\,[H_3O^+] + 10^{-14}$
$[H_3O^+] = 1{,}13 \cdot 10^{-7}$ M
pH = 7,05

3. H_2SO_4 est un diacide fort : $H_2SO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_3O^+ + SO_4^{2-}$
Une solution centimolaire de H_2SO_4 est une solution qui contient deux équivalents par litre, c'est-à-dire une solution où $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-2}$ M.
pH = 1,70

4.

pH d'une solution aqueuse d'un monoacide pour un pK_a et une concentration C donnés

pK_a	$C = 10^{-1}$ M	$C = 10^{-3}$ M	$C = 10^{-5}$ M
2,00	1,57	3,04	5,00
4,00	2,51	3,57	5,04
6,00	3,50	4,51	5,57

5. HNO_3 et HCl sont des acides forts.
$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

20 mL de solution de HNO_3 0,015 M apportent 0,3 mmol. de H_3O^+ ; 20 mL de HCl 0,01 M apportent 0,2 mmol. de H_3O^+. Au total il y a 0,5 mmol. de H_3O^+ dans 100 mL d'eau.
$[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ M
pH = 2,30

6. Lorsque pH = 2,42, $[H_3O^+] = 3{,}80 \cdot 10^{-3}$ M. Lorsque pH = 1,85, $[H_3O^+] = 1{,}40 \cdot 10^{-2}$ M.
50 mL de solution de HNO_3 de pH = 2,42 apportent $50 \cdot 3{,}80 \cdot 10^{-3} = 0{,}19$ mmol. de H_3O^+
25 mL de HCl de pH = 1,85 apportent $25 \cdot 1{,}40 \cdot 10^{-2} = 0{,}35$ mmol. de H_3O^+
Au total : 0,19 + 0,35 = 0,54 mmol. de H_3O^+ sont en solution dans un volume de 200 mL (50 + 25 + 125 mL)
$[H_3O^+] = 2{,}70 \cdot 10^{-3}$ M.
pH = 2,57

7.

a) HA est un acide fort : $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$
$[H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M

b) Ha est un acide faible : $Ha + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + a^-$
$[H_3O^+] = [a^-]$; $[Ha] = 10^{-3} - [a^-] = 10^{-3} - [H_3O^+]$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[a^-]}{[Ha]} = 10^{-3} \quad \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-3}} - [H_3O^+]$$

$= 10^{-3}$; $[H_3O^+] = 6{,}18 \cdot 10^{-4}$ M ;
$[Ha] = 3{,}82 \cdot 10^{-4}$ M

c) Les protons apportés par HA entraînent un recul de dissociation de l'acide faible :
$[H_3O^+] = [A^-] + [a^-]$; $[A^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[Ha] + [a^-] = 10^{-3}$ M
$[a^-] = [H_3O^+] - [A^-] = [H_3O^+] - 10^{-3}$;
$[Ha] = 10^{-3} - ([H_3O^+] - 10^{-3}) = 2 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,([H_3O^+] - 10^{-3})}{2 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]} \;;$$

$[H_3O^+] = 1{,}41 \cdot 10^{-3}$ M ; $[a^-] = 4{,}14 \cdot 10^{-4}$ M ;
$[Ha] = 5{,}86 \cdot 10^{-4}$ M
Pour montrer qu'il y a recul de dissociation de l'acide Ha, en présence de HA, on compare les concentrations à l'équilibre [Ha] lorsqu'il est seul en solution et lorsqu'il est en présence de HA, pour la même concentration analytique : ici $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ M.
Si Ha de concentration analytique $C = 10^{-3}$ M et de $K_a = 10^{-3}$ est **seul** en solution, on calculera sa concentration à l'équilibre $[Ha] = 3{,}82 \cdot 10^{-4}$ M ; or dans la question c) de l'exercice, $[Ha] = 5{,}86 \cdot 10^{-4}$ M (> $3{,}82 \cdot 10^{-4}$ M). En présence de HA, Ha est moins dissocié.

8.

a) Ha_1 est un acide faible : $Ha_1 + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + a_1^-$
$[H_3O^+] = [a_1^-]$;
$[Ha_1] = 10^{-3} - [a_1^-] = 10^{-3} - [H_3O^+]$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[a_1^-]}{[Ha_1]} = \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-3} - [H_3O^+]} = 10^{-3} \;;$$

$[H_3O^+] = 6{,}18 \cdot 10^{-4}$ M
pH = 3,21 ; $[Ha_1] = 3{,}82 \cdot 10^{-4}$ M

b) $[H_3O^+] = [a_2^-]$;
$[Ha_2] = 10^{-3} - [a_2^-] = 10^{-3} - [H_3O^+]$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[a_2^-]}{[Ha_2]} = 10^{-4}$$

$$\frac{[H_3O^+]^2}{10^{-3} - [H_3O^+]} = 10^{-4} \;;\; [H_3O^+] = 2{,}70 \cdot 10^{-4}\ M$$

pH = 3,57 ; $[Ha_2] = 6{,}30 \cdot 10^{-4}$ M

c) $[H_3O^+] = [a_1^-] + [a_2^-]$; $[Ha_2] = 10^{-3} - [a_2^-]$;
$[Ha_1] = 10^{-3} - [a_1^-]$;
$[Ha_1] + [a_1^-] = [Ha_2] + [a_2^-] = 10^{-3}$;
$[H_3O^+]\,[a_1^-] = 10^{-3}\,[10^{-3} - [a_1^-]]$;
$[a_1^-]\,[[H_3O^+] + 10^{-3}] = 10^{-6}$;

$$[a_1^-] = \frac{10^{-6}}{[H_3O^+] + 10^{-3}}$$

$[H_3O^+]\,[a_2^-] = 10^{-4}\,[10^{-3} - [a_2^-]]$;
$[a_2^-]\,[[H_3O^+] + 10^{-4}] = 10^{-7}$;

$$[a_2^-] = \frac{10^{-7}}{[H_3O^+] + 10^{-4}}$$

$$[H_3O^+] = [a_1^-] + [a_2^-] = \frac{10^{-6}}{[H_3O^+] + 10^{-3}} + \frac{10^{-7}}{[H_3O^+] + 10^{-4}}$$

$[H_3O^+]^3 + 1{,}1 \cdot 10^{-3}[H_3O^+]^2 - 10^{-6}\,[H_3O^+] - 2 \cdot 10^{-10} = 0$

Remarque : si on résout cette équation on trouve $[H_3O^+] = 7{,}10 \cdot 10^{-4}$ M solution recevable. On attendait une valeur légèrement supérieure à $6{,}18 \cdot 10^{-4}$ M, valeur calculée pour une solution de l'acide le plus fort seul en solution.
On peut vérifier le recul de dissociation des deux acides :
– pour $[H_3O^+] = 7{,}10 \cdot 10^{-4}$ M, $[a_1^-] = 5{,}85 \cdot 10^{-4}$ M et $[Ha_1] = 4{,}15 \cdot 10^{-4}$ M (lorsque Ha_1 est seul en solution dans l'eau, $[Ha_1] = 3{,}82 \cdot 10^{-4}$ M ; il y a bien un léger recul de dissociation de Ha_1 dû à la présence de Ha_2) ;
– pour $[H_3O^+] = 7{,}10 \cdot 10^{-4}$ M, $[a_2^-] = 1{,}23 \cdot 10^{-4}$ M et $[Ha_2] = 8{,}77 \cdot 10^{-4}$ M (lorsque Ha_2 est seul en solution dans l'eau, $[Ha_2] = 6{,}30 \cdot 10^{-4}$ M ; il y a bien un recul de dissociation de Ha_2 dû à la présence de Ha_1 ; cet effet est plus important pour Ha_2 qui est l'acide le plus faible).

9. La solution d'hydroxyde de potassium correspond à une dilution 1/100 de la solution initiale. La

$[H_3O^+] < 10^{-2}\ \dfrac{x}{150}$; $K_a = \dfrac{[H_3O^+]\,[a^-]}{[Ha]}$;

$[H_3O^+] = K_a \dfrac{[Ha]}{[a^-]} = \dfrac{10^{-3} \cdot 1{,}33.10^{-2}}{\dfrac{x}{150}} < 10^{-2}\ \dfrac{x}{150}$

$x^2 > 1{,}33 \cdot 10^{-2} \cdot 150^2$

$x >$ 5,48 mmol. doivent être introduit dans 50 mL d'eau distillée ; (éventuellement sous forme de

50 mL d'une solution $\dfrac{5{,}48}{50} = 0{,}11$ M de a^-Na^+).

e) $K_a = 10^{-7{,}3}$. Si on suppose le recul complet d'équilibre $[Ha] = [a^-]$; $[H_3O^+] = 10^{-7{,}3}$ M, valeur évidemment négligeable devant $[Na^+]$; $[OH^-] = 10^{-6{,}7}$ M est évidemment négligeable devant $[a^-]$;
$[H_3O^+] = 10^{-7{,}3}$ M ; pH = 7,30 ;
$[Ha] = [a^-] = 1{,}33 \cdot 10^{-2}$ M
Si Ha était seul en solution, à la concentration de $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ M, on montrerait que :
$[H_3O^+] = 2{,}58 \cdot 10^{-5}$ M ; $[a^-] = 2{,}58 \cdot 10^{-5}$ M ;
$[Ha] = 1{,}33 \cdot 10^{-2}$ M. Ha peut être considéré comme non dissocié seul en solution aqueuse. a^-Na^+ n'a pas d'action mesurable.

f) $K_a = 10^{-12{,}00}$. Si on suppose le recul complet d'équilibre $[Ha] = [a^-]$: $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M
$[OH^-] = 10^{-2}$ M n'est pas négligeable devant $[a^-]$
$[Na^+] = [a^-] + [OH^-]$; $[a^-] = 1{,}33 \cdot 10^{-2} - [OH^-]$;
$[Ha] = 1{,}33 \cdot 10^{-2} + [OH^-]$

$$10^{-12} = \frac{10^{-14}}{(OH^-)} \cdot \frac{\left[1{,}33 \cdot 10^{-2} - (OH^-)\right]}{\left[1{,}33 \cdot 10^{-2} + (OH^-)\right]} ;$$

$[OH^-] = 4{,}75 \cdot 10^{-3}$ M
$[H_3O^+] = 2{,}1 \cdot 10^{-12}$ M ; pH = 11,68
$[a^-] = 8{,}55 \cdot 10^{-3}$ M
Si a^-Na^+ était seul en solution à la concentration $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ M, $K_b = 10^{-2{,}00}$,on montrerait que $[OH^-] = 7{,}58 \cdot 10^{-3}$ M, $[Ha] = 7{,}58 \cdot 10^{-3}$ M et $[a^-] = 5{,}75 \cdot 10^{-3}$ M, valeur inférieure à $8{,}55 \cdot 10^{-3}$ M du cas précédent. L'addition de Ha entraîne bien le recul d'hydrolyse de a^-.
Prendre le temps de comparer les résultats a) avec c) ; b) avec c) ; d) avec c) ; e) avec c) et avec f).

13.

a) 20 mL de solution de NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,20 mmol. de OH^- ; 10 mL de HCl $0{,}75 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,075 mmol. de H_3O^+, les OH^- sont en excès. Il reste 0,125 mmol. de OH^- . Le volume final est de 30 mL. Les ions Na^+ et Cl^- sont de force nulle.

$[OH^-] = \dfrac{0{,}125}{30} = 4{,}17 \cdot 10^{-3}$ M ; pOH = 2,38.

pH = 11,62.

b) 25 mL de solution de NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de OH^- ; 15 mL de HCl $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,15 mmol. de H_3O^+, les OH^- sont en excès. Il reste 0,10 mmol. de OH^-. Le volume final de la solution est de 40 mL. Les ions Na^+ et Cl^- sont de force nulle,

$[OH^-] = \dfrac{0{,}10}{40} = 2{,}50 \cdot 10^{-3}$ M ; pOH = 2,60.

pH = 11,40

c) 20 mL de solution de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,40 mmol. de OH^- ; 50 mL de HCl $8{,}0 \cdot 10^{-3}$ M apportent 0,40 mmol. de H_3O^+, les ions Na^+ et Cl^- sont de force nulle, $[OH^-] = [H_3O^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ M.
pH = 7,00

d) 20 mL de solution de HCL $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,40 mmol. de H_3O^+ ; 15 mL de NaOH $2{,}75 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,4125 mmol. de OH^-. IL reste 0,0125 mmol. de OH^- en excès. Le volume final de la solution est de 35 mL. Les ions Na^+ et Cl^- sont de force nulle,

$[OH^-] = \dfrac{0{,}01250}{35} = 3{,}57 \cdot 10^{-4}$ M ; pOH = 3,45.

pH = 10,55

e) 20 mL de solution de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,40 mmol. de OH^- ; 15 mL de HCl $2{,}75 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,4125 mmol. de H_3O^+. Il reste 0,0125 mL de H_3O^+ en excès. Le volume final de la solution est de 35 mL. Les ions Na^+ et Cl^- sont de force nulle, $[H_3O^+] = \dfrac{0{,}01250}{35} = 3{,}57 \cdot 10^{-4}$ M.
pH = 3,45

14.

a) 25 mL de solution de Ha $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de Ha ; 5 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,10 mmol. de OH^-. Le problème est celui d'une solution contenant 0,15 mmol. de Ha et 0,10 mmol. de a^-Na^+ dans 30 mL.
Dans l'hypothèse du recul total d'équilibre, $[H_3O^+]$ est négligeable par rapport à $[Na^+]$,

$pK_a = 4{,}50$: $\dfrac{a^-}{Ha} = \dfrac{0{,}10}{0{,}15} = 10^{-0{,}18}$,

$K_a = 10^{-4{,}50} = [H_3O^+]\ 10^{-0{,}18}$;
$[H_3O^+] = 10^{-4{,}32} = 4{,}79 \cdot 10^{-5}$ M ;
$[Na^+] = 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M, $[H_3O^+]$ est effectivement négligeable devant Na^+.
pH = 4,32

b) 25 mL de solution de Ha $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,50 mmol. de Ha ; 12,5 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de OH^-. Le problème est celui d'une solution contenant 0,25 mmol. de Ha et 0,25 mmol. de a^-Na^+ dans 37,5 mL.
Dans l'hypothèse du recul total d'équilibre, pH = pK_a = 4,50 : $[H_3O^+] = 3{,}16 \cdot 10^{-5}$ M ;
$[Na^+] = 6{,}67 \cdot 10^{-3}$ M, $[H_3O^+]$ est effectivement négligeable devant Na^+.

c) 25 mL de solution de $H\alpha$ $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de $H\alpha$; 12,5 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de OH^-. Le problème est celui d'une solution contenant 0,25 mmol. de α^-Na^+ dans 37,5 mL, c'est-à-dire d'une solution de base faible de concentration analytique = $\frac{0{,}25}{37{,}5} = 6{,}67 \cdot 10^{-3}$ M et de $pK_b = 14 - 4{,}5 = 9{,}5$.
$C > 10^4\ K_b$, on peut négliger la dissociation de la base $[OH^-] = \sqrt{CK_b}$; $[OH^-] = 1{,}45 \cdot 10^{-6}$ M.
pH = 8,16

d) 20 mL de solution de $H\alpha$ $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,40 mmol. de $H\alpha$; 25 mL de NaOH $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,50 mmol. de OH^-. Le problème est celui d'une solution contenant 0,40 mmol. de α^-Na^+ et 0,10 mmol. de OH^- dans 45 mL, c'est-à-dire à un mélange de base faible + base forte. La base faible est très faible puisque $K_b = 10^{-9{,}5}$: on peut considérer qu'elle n'est pas dissociée dans l'eau pure ; à plus forte raison dans une solution qui apporte des ions OH^-.
Le pH sera imposé par la base forte $[OH^-] = \frac{0{,}10}{45}$ $= 2{,}22 \cdot 10^{-3}$ M : pH = 11,35

15.

a) 50 mL de solution de $H\alpha$ $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,50 mmol. de $H\alpha$; 25 mL de NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de OH^- qui transforment 0,25 mmol. de $H\alpha$ en α^-Na^+ ;
il reste 0,25 mmol. de $H\alpha$
pH = 5,50

b) 50 mL de solution de $H\alpha$ $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,50 mmol. de $H\alpha$; 25 mL de NaOH $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de OH^-. Le problème est celui d'une solution contenant 0,25 mmol. de $H\alpha$ et 0,25 mmol. de α^-Na^+ pour un couple de $pK_a = 2{,}23$. Le pH se situera en zone acide. L'acide est relativement fort et on considérera que le recul d'équilibre n'est que partiel : $[H_3O^+] + [Na^+] = [\alpha^-]$;

$[Na^+] = \frac{0{,}25}{75} = 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[H\alpha] = 3{,}33 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]$; $pK_{aH\alpha/\alpha^-} = 2{,}23$;
$[H_3O^+]^2 + 9{,}22 \cdot 10^{-3}[H_3O^+] - 1{,}96 \cdot 10^{-5} = 0$
$[H_3O^+] = 1{,}78 \cdot 10^{-3}$ M ; pH = 2,75

c) 50 mL de solution de b $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,50 mmol. de b, 25 mL de HCl $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M apportent 0,25 mmol. de H_3O^+ ;
$[b] + [bH^+] = 6{,}67 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Cl^-] = \frac{0{,}25}{75} = 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M
$[bH^+] = 3{,}33 \cdot 10^{-3} + [OH^-]$;
$[b] = 3{,}33 \cdot 10^{-3} - [OH^-]$
$[OH^-]^2 + 9{,}64 \cdot 10^{-3}[OH^-] - 2{,}10 \cdot 10^{-5} = 0$;
$[OH^-] = 1{,}83 \cdot 10^{-3}$ M ; pOH = 2,74 ; pH = 11,26

16. Le mélange initial contient 0,10 mmol. de H_3O^+ et 0,25 mmol. de CH_3COOH. On ajoute une base forte : OH^- ; les H_3O^+ sont neutralisés les premiers.

a) Quantité de OH^- introduite = 0,05 mmol. ; quantité de H_3O^+ restant = 0,05 mmol. CH_3COOH subit un recul de dissociation que l'on peut supposer total.

$[H_3O^+] = \frac{0{,}05}{55} = 9{,}09 \cdot 10^{-4}$ M.
pH = 3,04

Vérification : $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{10^{-4{,}75}}{10^{-3{,}04}} = 10^{-1{,}71}$
$= 1{,}95 \cdot 10^{-2}$
On peut effectivement penser que CH_3COOH n'est pas dissocié.

b) Quantité de OH^- introduite = 0,10 mmol. = quantité de H_3O^+ apportée par l'acide fort. On peut considérer que l'acide est en solution dans NaCl, le pH est celui de CH_3COOH dans l'eau (puisqu'on néglige la force ionique) à la concentration :

$C = 5 \cdot 10^{-3}\ \frac{50}{60} = 4{,}17 \cdot 10^{-3}$ M ;

$10^{-4{,}75} = \frac{[H_3O^+]^2}{4{,}17 \cdot 10^{-3}} - [H_3O^+]$
$[H_3O^+] = 2{,}64 \cdot 10^{-4}$ M ; pH = 3,58 (si l'on néglige la dissociation de l'acide pH = 3,56).

c) Quantité de OH^- introduite = 0,20 mmol. qui neutralise les 0,10 mmol. de H_3O^+ et 0,10 mmol. CH_3COOH formant 0,10 mmol. de CH_3COO^- ;
il reste 0,15 mmol. CH_3COOH ;

$pH = 4{,}75 + \log \frac{0{,}10}{0{,}15} = 4{,}57$

d) Quantité de OH^- introduite = 0,35 mmol. qui neutralise les 0,10 mmol. de H_3O^+ et les 0,25 mmol. de CH_3COOH formant 0,25 mmol. de CH_3COO^-.
Le mélange de NaCl + CH_3COO^- Na^+ de

concentration $C = \frac{0{,}25}{85} = 2{,}94 \cdot 10^{-3}$ M.
Base très faible $[OH^-] = \sqrt{10^{-9{,}25} \cdot 10^{-2{,}58}} = 10^{-5{,}91}$;
pOH = 5,91 ; pH = 8,09

e) Quantité de OH^- introduit = 0,50 mmol. Mélange de base faible et de base forte : la base forte impose son pH. 0,15 mmol. de OH^- dans 100 mL.
$[OH^-] = 1{,}50 \cdot 10^{-3}$ M ; pOH = 2,82 ; pH = 11,18

17.

a) 0,50 mmol. de $H\alpha_1$ et 0,25 mmol. de $H\alpha_2$ + 0,15 mmol. de OH^-
Si on suppose que l'acide le plus fort [pK_{a1} =4,20] est neutralisé, seul, le premier, le mélange revient à : 0,15 mmol. de α_1^- + 0,35 mmol. de $H\alpha_1$. $H\alpha_2$ étant considéré comme non concerné.

$pH = 4,20 + \log \frac{0,15}{0,35} = 3,83$;

$[H_3O^+] = 1,47 \cdot 10^{-4}$ M.

Vérification de l'hypothèse sur Ha_2 :

$$\frac{[a_2^-]}{[Ha_2]} = \frac{K_{a_2}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-5,20}}{10^{-3,83}} = 10^{-1,37}.$$

b) 0,50 mmol. de Ha_1 et 0,25 mmol. de Ha_2 + 0,25 mmol. de OH^-

On remarque que l'hypothèse était juste acceptable dans le cas a), on ne la reproduira pas ici. On envisagera une éventuelle neutralisation de l'acide le plus faible.

$[K^+] + [H_3O^+] = [a_1^-] + [a_2^-]$;

$[K^+] = \frac{0,25 \text{ mmol}}{62,5 \text{ mL}} = 4,0 \cdot 10^{-3}$ M.

On posera comme hypothèse que $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[K^+]$.

$[a_1^-] + [a_2^-] = 4,0 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_1] + [a_1^-] = 10^{-2} \frac{50}{62,5} = 8 \cdot 10^{-3}$ M

$[Ha_2] + [a_2^-] = 5 \cdot 10^{-3} \frac{50}{62,5} = 4 \cdot 10^{-3}$ M.

Choisissons une inconnue, par exemple $[a_1^-] = z$:

$[Ha_1] = 8 \cdot 10^{-3} - z$; $[a_2^-] = 4 \cdot 10^{-3} - z$;

$[Ha_2] = 4 \cdot 10^{-3} - [4 \cdot 10^{-3} - z] = z$

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10 = \frac{z^2}{[8 \cdot 10^{-3} - z][4 \cdot 10^{-3} - z]} ;$$

$9z^2 - 0,12z + 3,2 \cdot 10^{-4} = 0$

L'équation admet deux racines : $z' = 9,66 \cdot 10^{-3}$ M et $z'' = 3,48 \cdot 10^{-3}$ M ; la racine z' est impossible puisque la concentration totale en Ha_1 est de $8 \cdot 10^{-3}$ M :

$[a_1^-] = 3,48 \cdot 10^{-3}$ M ; $[a_2^-] = 0,52 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_1] = 8 \cdot 10^{-3} - 3,48 \cdot 10^{-3} = 4,52 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_2] = 4,48 \cdot 10^{-3}$ M ; $[H_3O^+] = 8,20 \cdot 10^{-5}$ M (effectivement négligeable devant $[K^+]$)

pH = 4,09

Ha_1 est neutralisé à 43,5 % ; Ha_2 est neutralisé à 13,0 %.

c) 0,50 mmol. de Ha_1 et 0,25 mmol. de Ha_2 + 0,40 mmol. de OH^-

Il y aura neutralisation partielle de Ha_2, plus encore que précédemment. Le raisonnement sera le même, seules les valeurs numériques changent puisque le volume final change :

$[K^+] + [H_3O^+] = [a_1^-] + [a_2^-]$;

$[K^+] = \frac{0,40 \text{ mmol}}{70 \text{ mL}} = 5,71 \cdot 10^{-3}$ M avec l'hypothèse que $[H_3O^+]$ est négligeable devant $[K^+]$;

$[a_1^-] + [a_2^-] = 5,71 \cdot 10^{-3}$ M

$[Ha_1] + [a_1^-] = 10^{-2} \frac{50}{70} = 7,14 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_2] + [a_2^-] = 5 \cdot 10^{-3} \frac{50}{70} = 3,57 \cdot 10^{-3}$ M

Choisissons une inconnue par exemple $[a_1^-] = z$:

$[Ha_1] = 7,14 \cdot 10^{-3} - z$; $[a_2^-] = 5,71 \cdot 10^{-3} - z$;

$[Ha_2] = 3,57 \cdot 10^{-3} - [5,71 \cdot 10^{-3} - z] = z - 2,14 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10 = z \frac{[z - 2,14 \cdot 10^{-3}]}{[5,71 \cdot 10^{-3} - z][7,14 \cdot 10^{-3} - z]}$$

$9z^2 - 0,126z + 4,08 \cdot 10^{-4} = 0.$

L'équation admet deux racines : $z' = 8,92 \cdot 10^{-3}$ M (non recevable) et $z'' = 5,08 \cdot 10^{-3}$ M.

$[a_1^-] = 5,08 \cdot 10^{-3}$ M ; $[a_2^-] = 0,63 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_1] = 7,14 \cdot 10^{-3} - 5,08 \cdot 10^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-3}$M ;

$[Ha_2] = 5,08 \cdot 10^{-3} - 2,14 \cdot 10^{-3} = 2,94 \cdot 10^{-3}$ M

$[H_3O^+] = 2,56 \cdot 10^{-5}$ M (effectivement négligeable devant $[K^+]$)

pH = 4,59.

Ha_1 est neutralisé à 71,1 % ; Ha_2 est neutralisé à 17,6 %.

d) 0,50 mmol. de Ha_1 et 0,25 mmol. de Ha_2 + 0,50 mmol. de OH^-

$[K^+] + [H_3O^+] = [a_1^-] + [a_2^-]$;

$[K^+] = \frac{0,50 \text{ mmol}}{75 \text{ mL}} = 6,67 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[H_3O^+]$ est négligeable devant $[K^+]$;

$[a_1^-] + [a_2^-] = 6,67 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_1] + [a_1^-] = 10^{-2} \frac{50}{75} = 6,67 \cdot 10^{-3}$ M

$[Ha_2] + [a_2^-] = 5 \cdot 10^{-3} \frac{50}{75} = 3,33 \cdot 10^{-3}$ M

Choisissons une inconnue par exemple $[a_1^-] = z$:

$[Ha_1] = 6,67 \cdot 10^{-3} - z$; $[a_2^-] = 6,67 \cdot 10^{-3} - z$;

$[Ha_2] = 3,33 \cdot 10^{-3} - [6,67 \cdot 10^{-3} - z] = z - 3,33 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10 = z \frac{[z - 3,33 \cdot 10^{-3}]}{[6,67 \cdot 10^{-3} - z]^2} ;$$

$9z^2 - 0,126z + 4,08 \cdot 10^{-4} = 0$

L'équation admet deux racines : $z' = 8,88 \cdot 10^{-3}$ M (non recevable) et $z'' = 5,57 \cdot 10^{-3}$ M

$[a_1^-] = 5,57 \cdot 10^{-3}$ M ; $[a_2^-] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_1] = 6,67 \cdot 10^{-3} - 5,57 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ M

$[Ha_2] = 3,33 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-3} = 2,23 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[H_3O^+] = 1,25 \cdot 10^{-5}$ M (effectivement négligeable devant $[K^+]$)

pH = 4.90

Ha_1 est neutralisé à 83,5 % ;

Ha_2 est neutralisé à 33,3 %

e) 0,50 mmol. de Ha_1 et 0,25 mmol. de Ha_2 + 0,65 mmol. de OH^-

$[K^+] + [H_3O^+] = [a_1^-] + [a_2^-]$;

$[K^+] = \frac{0,65 \text{ mmol}}{82,5 \text{ mL}} = 7,88 \cdot 10^{-3}$ M

$[a_1^-] + [a_2^-] = 7,88 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_1] + [a_1^-] = 10^{-2} \frac{50}{82,5} = 6,06 \cdot 10^{-3}$ M

$[Ha_2] + [a_2^-] = 5 \cdot 10^{-3} \frac{50}{82,5} = 3,03 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[a_1^-] = z$; $[Ha_1] = 6,06 \cdot 10^{-3} - z$

$[a_2^-] = 7,88 \cdot 10^{-3} - z$;

$[Ha_2] = 3,03 \cdot 10^{-3} - [7,88 \cdot 10^{-3} - z] = z - 4,85 \cdot 10^{-3}$

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10 = z \frac{[z - 4,85 \cdot 10^{-3}]}{[7,88 \cdot 10^{-3} - z][6,06 \cdot 10^{-3} - z]}$$

$9z^2 - 0,126z + 4,08 \cdot 10^{-4} = 0$

L'équation admet deux racines : $z' = 9,17 \cdot 10^{-3}$ M (non recevable) et $z'' = 5,83 \cdot 10^{-3}$ M

$[a_1^-] = 5,83 \cdot 10^{3}$ M ; $[a_2^-] = 2,05 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_1] = 6,06 \cdot 10^{-3} - 5,83 \cdot 10^{-3} = 0,23 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ha_2] = 3,03 \cdot 10^{-3} - 2,05 \cdot 10^{-3} = 0,98 \cdot 10^{-3}$ M

$[H_3O^+] = 2,49 \cdot 10^{-6}$ M (négligeable devant $[K^+]$)

pH = 5,60

Ha_1 est neutralisé à 96,2 % ;

Ha_2 est neutralisé à 67,7 %

f) 0,50 mmol. de Ha_1 et 0,25 mmol. de Ha_2 + 1,0 mmol. de OH^-

Ha_1 et Ha_2 sont neutralisés, OH^- en excès = 0,25 mmol. Le volume est de 100 mL. On considérera que le pH est imposé par la base forte

$[OH^-] = 2,50 \cdot 10^{-3}$ M

pH = 11,40

$\frac{[a_1^-]}{[Ha_1]} = \frac{10^{-4,20}}{10^{-11,4}} = 10^{+7,2}$; $\frac{[a_2^-]}{[Ha_2]} = 10^{+6,2}$...

En résumé : Les deux pK_a étant proches, la neutralisation des deux acides sera concomitante avec toutefois une plus grande neutralisation de l'acide le plus fort :

a) Ha_1 est neutralisé à 30,0 % ;

b) Ha_1 est neutralisé à 43,5 % ;
Ha_2 est neutralisé à 13,0 % ;

c) Ha_1 est neutralisé à 71,1 % ;
Ha_2 est neutralisé à 17,6 % ;

d) Ha_1 est neutralisé à 83,5 % ;
Ha_2 est neutralisé à 33,3 % ;

e) Ha_1 est neutralisé à 96,2 % ;
Ha_2 est neutralisé à 67,7 %.

18. 100 mL de solution 0,12 M de C_6H_5COOH apportent 12 mmol. de C_6H_5COOH. 50 mL de solution de KOH 0,15 M apportent 7,5 mmol. de OH^-. Il y a neutralisation immédiate de 7,5 mmol. de C_6H_5COOH en 7,5 mmol. de $C_6H_5COO^-$. Le problème est donc de s'interroger sur le pH du mélange de 7,5 mmol. de $C_6H_5COO^-$ avec 4,5 mmol. de C_6H_5COOH (mélange d'acide et base conjugués). $Ka = 10^{-4,20}$, on fera l'hypothèse du recul total d'équilibre. Dans ce cas, les quantités à l'équilibre = quantités analytiques.

Quantités à l'équilibre de $C_6H_5COO^-$ = 7,5 mmol.

Quantités à l'équilibre de C_6H_5COOH = 4,5 mmol. ;

$pH = 4,20 + \log \frac{7,5}{4,5} = 4,42$

$[H_3O^+] = 3,79 \cdot 10^{-5}$ M est bien négligeable devant

$[K^+] = \frac{7,5}{150} = 5,0 \cdot 10^{-2}$ M

L'hypothèse est vérifiée. Le pH est de 4,42 (> pK_a) et la capacité « acide » sera supérieure à la capacité « alcaline » de cette solution tampon.

La capacité acide x = la quantité de H_3O^+ qui, ajoutée à un litre de solution, amènera le pH à 4,20 − 1,0 = 3,20.

La capacité alcaline y = la quantité de OH^- qui, ajoutée à un litre de solution, amènera le pH à 4,20 + 1,0 = 5,20.

150 mL du tampon apportent : 7,5 mmol. de $C_6H_5COO^-$ et 4,5 mmol. de C_6H_5COOH. Un litre du même tampon contient : $7,5 \frac{1000}{150} = 50$ mmol. de $C_6H_5COO^-$ et $4,5 \frac{1000}{150} = 30$ mmol. de C_6H_5COOH

x est tel que $3,20 = 4,20 + \log \frac{50 - x}{30 + x}$

x = 42,73 mmol. de $H_3O^+ \cdot L^{-1}$

y est tel que $5,20 = 4,20 + \log \frac{50 + y}{30 - y}$

y = 22,73 mmol. de $OH^- \cdot L^{-1}$

19. 100 mL de solution aqueuse d'acide benzoïque $4,50 \cdot 10^{-2}$ M apportent 4,5 mmol. de C_6H_5COOH. 50 mL de solution de benzoate de sodium 0,15 molaire apportent 7,5 mmol. de $C_6H_5COO^-$. Le mélange est analogue à celui de l'exercice p. 18, la réponse est la même : pH = 4,42, capacité « acide » x = 42,73 mmol. de $H_3O^+ \cdot L^{-1}$, capacité « alcaline » y = 22,73 mmol. de $OH^- \cdot L^{-1}$.

20.

	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-3} M	10^{-4} M
pH	1,67	2,28	3,06	4,01
% d'ionisation	21,5	52,55	87,1	97,4
$HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$	$10^{-5,54}$	$10^{-4,93}$	$10^{-4,15}$	$10^{-3,2}$

Pour C = 1 M on aurait 7,38 % d'ionisation

21. Si l'on considère que seule la première acidité de l'acide tartrique $[-CHOH-COOH]_2$ s'exprime. On

traite le problème d'un monoacide de $pK_a = 3,10$ et de concentration analytique 10^{-2} M.

$$10^{-3,10} = \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-2} - [H_3O^+]} \;;\; [H_3O^+] = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ M} \;;$$

pH = 2,61.

Revenons sur l'hypothèse, la deuxième acidité correspondant au couple Ha^-/a^{2-} de $pK_a = 4,30$:

$$\frac{[a^{2-}]}{[Ha^-]} = \frac{10^{-4,30}}{[H_3O^+]} \;;\; \frac{[a^{2-}]}{[Ha^-]} = 10^{-1,69}.$$

$[a^{2-}]$ peut être considéré comme négligeable.

Toutefois si la concentration en acide tartrique avait été plus faible, serait-ce encore le cas ? Non.

Si on mène dans le cas précédent un raisonnement plus rigoureux, on obtient une équation au cube

$[H_3O^+]^3 + 7,94 \cdot 10^{-4} [H_3O^+]^2 - 7,9 \cdot 10^{-6} [H_3O^+] - 7,96 \cdot 10^{-10} = 0$

$\sim [H_3O^+] = 2,49 \cdot 10^{-3}$ M ;

pH = 2,60 pour C = 10^{-2} M

Pour une concentration de 10^{-3} M :

$[H_3O^+]^3 + K_{a2} [H_3O^+]^2 + [H_3O^+] [K_{a1}K_{a2} - CK_{a2}] - 2\, CK_{a1}K_{a2} = 0$

$[H_3O^+]^3 + 7,94 \cdot 10^{-4} [H_3O^+]^2 - 7,54 \cdot 10^{-7} [H_3O^+] - 7,96 \cdot 10^{-11} = 0$; $[H_3O^+] = 6,2 \cdot 10^{-4}$ M ;

pH = 3,21.

22. Les pK_a 2,60 ; 7,10 et 11,40 sont très différents ; les acidités sont titrables séparément. On peut prévoir le diagramme de distribution des espèces.

Pour pH < 4,85, les espèces à prendre en considération sont H_3a et H_2a^-

Pour 4,85 < pH < 9,25, les espèces à prendre en considération sont H_2a^- et Ha^{2-}

Pour pH > 9,25, les espèces à prendre en considération sont Ha^{2-} et a^{3-}

a) à pH = 3,00, les espèces présentes sont H_3a et H_2a^-

b) à pH = 4,85, H_2a^- peut être considéré comme seul en solution

c) à pH = 6,80, les espèces présentes sont H_2a^- et Ha^{2-}

d) à pH = 9,25, Ha^{2-} peut être considéré comme seul en solution

e) à pH = 11,50, les espèces présentes sont Ha^{2-} et a^{3-}

23.

a) La forme H_3a existe seule en solution si

$$\frac{[H_2a^-]}{[H_3a]} < 10^{-2} \text{ ; soit } \frac{10^{-2,5}}{[H_3O^+]} < 10^{-2}$$

pH ≤ 0,5

b) Par addition de H_3O^+, à l'aide d'une solution d'acide fort HCl par exemple, on aura :

$[H_3O^+] = [Cl^-] + [H_2a^-]$; $[H_3O^+] > 0,316$ M ;

$[H_2a^-] < 10^{-4}$ M ; $[Cl^-] > 0,316$ M

$[Cl^-]$ est le reflet de HCl introduit. La quantité de HCl à introduire dans les 200 mL de H_3a 10^{-2} M est de 63,2 mmol.

c) La forme a^{3-} existe seule en solution si

$$\frac{[a^{3-}]}{[Ha^{2-}]} > 100, \text{ soit } \frac{10^{-11,5}}{[H_3O^+]} > 100$$

$[OH^-] \geq 10^{-0,5}$; pH ≥ 13,50

d) Par addition de OH^- ; à l'aide d'une solution de base forte NaOH par exemple, on aura :

$[Na^+] = 3\,[a^{3-}] + 2\,[Ha^{2-}] + [OH^-]$;

$[Na^+] \geq 0,346$ M $[3 \cdot 10^{-2}$ M $+ 10^{-0,5}]$

La quantité de NaOH à introduire dans 200 mL d'une solution 10^{-2} M de Na_3a est de 63,2 mmol.

(200 · 0,346 = 69,2 mmol. auxquelles il faut retrancher les 6 mmol. apportées initialement par Na_3a).

24. Les deux acidités sont proches, il sera possible d'avoir les trois formes H_2a, Ha^- et a^{2-} ensemble en solution.

a) Pour pH = 3,60, $[H_2a] = [Ha^-]$; $[a^{2-}] = 0,126\,[Ha^-]$

b) Pour pH = 4,05, $[H_2a] = [a^{2-}] = 0,355\,[Ha^-]$

c) Pour pH = 4,50, $[a^{2-}] = [Ha^-]$; $[H_2a] = 0,126\,[Ha^-]$

d) Pour pH = 5,00, $[a^{2-}] = 3,16\,[Ha^-]$;

$[H_2a] = 0,04\,[Ha^-]$

25.

a) $[H_3a]_{total} = 10^{-2}$ M ; pH = 4,14 = pK_{a2} ;

$[H_2a^-] = [Ha^{2-}]$. Les acidités sont proches : on devra envisager la présence en solution de plus de deux formes de H_3a.

$[H_3a] + [H_2a^-] + [Ha^{2-}] + [a^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ M

$$[H_3a] = 10^{-4,14} \frac{[H_2a^-]}{10^{-2,94}} = 10^{-1,20} [H_2a^-] \;;$$

$$[a^{3-}] = 10^{-5,82} \frac{[Ha^{2-}]}{10^{-4,14}} = 10^{-1,64} [Ha^{2-}]$$

$[H_2a^-]\,[10^{-1,20} + 1 + 1 + 10^{-1,64}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ M ;

$[H_2a^-]\,[2,086] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ M

$[H_2a^-] = [Ha^{2-}] = 4,80 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[a^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ M ; $[H_3a] = 3,03 \cdot 10^{-4}$ M

b) $[K^+] + [H_3O^+] = [H_2a^-] + 2\,[Ha^{2-}] + 3\,[a^{3-}]$;

$[K^+] = [H_2a^-] + 2\,[Ha^{2-}] + 3\,[a^{3-}] - [H_3O^+]$

$[K^+] = 1,46 \cdot 10^{-2}$ M ; quantité de K^+OH^- introduite dans 200 mL = 2,93 mmol.

Remarque : la quantité de OH^- à introduire pour obtenir la demi-neutralisation de la deuxième acidité est 3 mmol.

26. Na^+, $H_2PO_4^-$; $H_2PO_4^-$ est un amphotère ; espèces en solution : H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}

$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 10^{-2}$ M ;

$[Na^+] = 10^{-2}$ M

On montrera que : $[HPO_4^{2-}] = [H_3PO_4]$;

$[H_3O^+]^2 = 10^{-2,23}\ 10^{-7,21}$; $[H_3O^+] = 10^{-4,72}$;

pH = 4,72.

Espèces en solution : $\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{-}]} = \frac{10^{-7,21}}{[H_3O^+]} = 10^{-2,49}$

$[HPO_4^{2-}]$ et $[H_3PO_4]$ sont négligeables devant $[H_2PO_4^-]$. On peut considérer que $H_2PO_4^-$ existe seul en solution $[H_2PO_4^-] \sim 10^{-2}$ M

27. HT^- est un amphotère. On montrera que $[H_2T] = [T^{2-}]$;
$[H_3O^+] = 10^{-3,70}$; pH = 3,70
$[H_2T] = 10^{3,10}\ 10^{-3,70}\ [HT^-]$;
$[H_2T] = [T^{2-}] = 10^{-0,60}\ [HT^-] = 0,25\ [HT^-]$
$[HT^-]\ [0,25 + 1 + 0,25] = 1,50\ [HT^-] = 10^{-2}$ M ;
espèces en solution : $[HT^-] = 6,67 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[H_2T] = [T^{2-}] = 1,67 \cdot 10^{-3}$ M

Remarque : contrairement à l'exercice précédent, les trois formes appartenant aux deux équilibres existent en solution (les acidités sont proches).

28. $NaH_2PO_4\ 10^{-1}$ M. On a montré dans l'exercice p. 26 que la concentration n'avait pas d'influence sur le pH ; le résultat est identique : pH = 4,72.

29. Na_2HPO_4 en solution = Na^+, HPO_4^{2-}. HPO_4^{2-} est un amphotère ; espèces en solution : $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}
$[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 10^{-2}$ M ;
$[Na^+] = 2 \cdot 10^{-2}$M.
On montrera que $[H_2PO_4^-] = [PO_4^{3-}]$;
$[H_3O^+]^2 = 10^{-7,21}\ 10^{-12,32}$; $[H_3O^+] = 10^{-9,76}$;
pH = 9,76.
Espèces en solution : $[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}] = \frac{10^{-12,32}}{[H_3O^+]} = 10^{-2,56}$
$[PO_4^{3-}]$ et $[H_2PO_4^-]$ sont négligeables devant $[HPO_4^{2-}]$. On peut considérer que HPO_4^{2-} existe seul en solution $[HPO_4^{2-}] \sim 10^{-2}$ M

30. $Na_2HPO_4\ 10^{-3}$ M. On a montré dans l'exercice p. 29 que la concentration n'avait pas d'influence sur le pH ; le résultat est identique : pH = 9,76.

31. Na_3PO_4, $[Na^+, PO_4^{3-}]$ est une tribase de $pK_b = 1,68$; 6,79 et 11,77. Les trois basicités sont titrables séparément. On ne considèrera que la première basicité.



$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$,
$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] = 10^{-1}$ M
$[HPO_4^{2-}] = [OH^-]$; $[PO_4^{3-}] = 10^{-1} - [OH^-]$;

$$10^{-1,68} = \frac{[OH^-]^2}{10^{-1} - [OH^-]}$$

$[OH^-] = 3,64 \cdot 10^{-2}$ M ; pH = 12,56 ;
$[HPO_4^{2-}] = 3,64 \cdot 10^{-2}$ M ; $[PO_4^{3-}] = 6,36 \cdot 10^{-2}$ M.

Pour une solution 10^{-1} M ; $\alpha_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{10^{-1}} = 0,364$;

$\alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{10^{-1}} = 0,636$

Pour une solution de $Na_3PO_4\ 10^{-2}$ M ;
$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] = 10^{-2}$ M
$[HPO_4^{2-}] = [OH^-]$; $[PO_4^{3-}] = 10^{-2} - [OH^-]$;

$$10^{-1,68} = \frac{[OH^-]^2}{10^{-2} - [OH^-]}$$

$[OH^-] = 7,39 \cdot 10^{-3}$ M ; pH = 11,87 ;
$[HPO_4^{2-}] = 7,39 \cdot 10^{-3}$ M; $[PO_4^{3-}] = 2,61 \cdot 10^{-3}$ M

$\alpha_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{10^{-2}} = 0,739$; $\alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{10^{-2}} = 0,261$

Pour une solution de $Na_3PO_4\ 10^{-3}$ M ;
$[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] = 10^{-3}$ M
$[HPO_4^{2-}] = [OH^-]$; $[PO_4^{3-}] = 10^{-3} - [OH^-]$;

$$10^{-1,68} = \frac{[OH^-]^2}{10^{-3} - [OH^-]}$$

$[OH^-] = 9,56 \cdot 10^{-4}$ M ; pH = 10,98 ;
$[HPO_4^{2-}] = 9,56 \cdot 10^{-4}$ M ; $[PO_4^{3-}] = 0,44 \cdot 10^{-4}$ M

$\alpha_1 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{10^{-3}} = 0,956$; $\alpha_0 = \frac{[PO_4^{3-}]}{10^{-2}} = 0,044$

32. T^{2-} est une dibase de K_b très faibles : $10^{-9,70}$ et $10^{-10,90}$. On peut donc la considérer comme une monobase de $K_b = 10^{-9,70}$;

$[OH^-] = \sqrt{K_b}\ C = 10^{-5,85}$. On peut vérifier que $[H_2T]$

est négligeable, $\frac{[HT^-]}{[H_2T]} = \frac{10^{-10,90}}{[OH^-]} = 10^{-5,05}$.

33.

a) On mélange 0,25 mmol. de H_3a avec 0,10 mmol. de OH^-. Les espèces en solution sont H_3a et H_2a^-, couple dont le K_a est important;

$[Na^+] = \frac{0,10}{30} = 3,33 \cdot 10^{-3}$ M.

$[H_3a] + [H_2a^-] = \frac{0,25}{30} = 8,33 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[H_3O^+] + [Na^+] = [H_2a^-]$
$[H_3a] = 5 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]$;

$$10^{-2,50} = [H_3O^+]\ \frac{[H_3O^+] + 3,33 \cdot 10^{-3}}{[5 \cdot 10^{-3} - [H_3O^+]}$$

$[H_3O^+]^2 + 6,49 \cdot 10^{-3}\ [H_3O^+] - 1,58 \cdot 10^{-5} = 0$;
$[H_3O^+] = 1,89 \cdot 10^{-3}$ M ; pH = 2,72

b) On mélange 0,25 mmol. de H_3a avec 0,25 mmol. de OH^-. On a formé 0,25 mmol. de H_2a^- : sel hydrogéné de polyacide de pK_a 2,50 et 7,00 ; pH = 4,75.

c) On mélange 0,25 mmol. de H_3a avec 0,40 mmol. de OH^-. Après avoir formé 0,25 mmol. de H_2a^-, on a transformé 0,15 mmol. de H_2a^- en Ha^{2-} ;

pH = 7,00 + $\log \frac{0,15}{0,10}$ = 7,18 ; pH = 7,18

b) $[Ha^-] = 6{,}12 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[H_2a] = [a^{2-}] = 1{,}94 \cdot 10^{-3}$ M

– **pH = 4,5**
a) $[H_3a] = 9{,}9 \cdot 10^{-5}$ M ; $[H_2a^-] = 9{,}90 \cdot 10^{-3}$ M.
On pouvait aussi écrire que l'on considérerait $[H_3a]$ négligeable devant $[H_2a^-]$
b) $[Ha^-] = 4{,}76 \cdot 10^{-3}$ M ; $[a^{2-}] = 4{,}76 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[H_2a] = 4{,}76 \cdot 10^{-4}$ M

– **pH = 4,75**
a) H_2a^- peut être considéré comme seul en solution
b) $[H_2a] = 1{,}98 \cdot 10^{-4}$ M ; $[Ha^-] = 3{,}53 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[a^{2-}] = 6{,}28 \cdot 10^{-3}$ M

– **pH = 5,5**
a) H_3a, couple H_2a^-/Ha^{2-} ; $pH = 7{,}0 + \log \dfrac{[Ha^{2-}]}{[H_2a^-]}$

$\dfrac{[Ha^{2-}]}{[H_2a^-]} = 0{,}0316$; $[H_2a^-] + [Ha^{2-}] = 10^{-2}$ M ;
$[H_2a^-] = 9{,}69 \cdot 10^{-3}$ M ; $[Ha^{2-}] = 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ M
b) $[H_2a] = 9{,}01 \cdot 10^{-5}$ M ; $[Ha^-] = 9{,}01 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[a^{2-}] = 9{,}01 \cdot 10^{-4}$ M

– **pH = 7,0**
a) pK_a de la deuxième acidité $[H_2a^-] = [Ha^{2-}]$
$= 5 \cdot 10^{-3}$ M
b) $[a^{2-}] \sim 10^{-2}$ M

– **pH = 9,25**
a) Ha^{2-} peut être considéré comme seul en solution
b) $[a^{2-}] \sim 10^{-2}$ M

– **pH = 11,5**
a) couple Ha^{2-}/a^{3-} tel que $[Ha^{2-}] = [a^{3-}] = 5 \cdot 10^{-3}$ M
b) $[a^{2-}] \sim 10^{-2}$ M

45.
a) pH = 4,72
b) pH = 9,76
c) Il s'agit d'une solution tampon 0,10 M
d) On mélangera 196 mL de solution A et 304 mL de solution B

46. pH = 10,55

47.
a) 0,50 mmol. de OH^-
b) 0,75 mmol. de OH^-
c) 1,0 mmol. de OH^-

48.
a) 5 mmol. de X + 5 mmol. de OH^- : le pH = 5,10. Le sel provenant de la neutralisation d'une acidité de X possède un caractère acide. X est un polyacide. 5,10 est le pH de neutralisation de la 1re acidité (pour répondre à un tel problème, il faudra donner aux K_a l'indice correspondant à leur acidité)

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = 5{,}10$$

b) 5 mmol. de X + 7,5 mmol. de OH^- : le pH = 7,40. Il s'agit du pH de demi-neutralisation de la 2e acidité
$pH = pK_{a2} = 7{,}40$; $pK_{a1} = 2 \cdot 5{,}10 - 7{,}40 = 2{,}80$

c) 5 mmol. de X + 10 mmol. de OH^- : le pH = 9,55 :
– si X est un diacide, la base conjuguée $[X - 2H]^{2-}$ a pour concentration $7{,}14 \cdot 10^{-2}$ M.
$K_{a1} = 10^{-7{,}40}$; $K_{b1} = 10^{-6{,}60}$; $K_{b2} = 10^{-11{,}20}$;
$[X - 2H]^{2-}$ peut être considéré comme une monobase. $OH^- = \sqrt{7{,}14\,10^{-2} \cdot 10^{-6{,}60}} = 10^{-3{,}87}$;
pH = 10,13. Ce n'est pas le cas, X n'est pas un diacide
– si X est un triacide, après addition de 10 mmol. OH^-, on est en présence d'un sel amphotère de

$$pH = \frac{pKa_2 + pKa_3}{2} = 9{,}55 \text{ ;}$$

$pK_{a3} = 2 \cdot 9{,}55 - 7{,}40 = 11{,}70.$
X est au moins un triacide. Nous n'avons pas d'éléments permettant d'affirmer qu'il puisse s'agir d'un tétracide. Les 3 (premiers) pK_a sont 2,80 – 7,40 – 11,70.

49. pKa = 5,72

50. pKa = 3,28

La réaction de complexation – Chapitre 3

Série 1

1. Le complexe YCu^{2-} ($pK_c = 19$) est beaucoup plus stable que YCa^{2-} ($pK_c = 10{,}7$. En mélangeant Ca^{2+} et YCu^{2-}, il n'y aura donc qu'une simple dilution de nitrate de calcium par la solution de sel di-potassique de mono édétate de cuivre II, soit X la molarité de la solution de nitrate de calcium :

$$10^{-pCa^{2+}} = 10^{-2} = \frac{X \cdot 10}{(10 + 90)}, \text{ d'où } X = 0{,}1 \text{ M}$$

2. C'est un dosage direct des ions Ca^{2+} par le ligand Y^{4-}, soit X le pourcentage de pureté du nitrate de calcium :

$$0{,}1 \cdot \frac{X}{100} \cdot \frac{1}{102} = \frac{0{,}1 \cdot 9{,}7}{1000}, \text{ d'où } X = 98{,}94\ \%$$

3. $[Ag(S_2O_3)]^-$ est un ampholyte.
Donc $pS_2O_3^{2-} = 0{,}5(pK_{c1} + pK_{c2}) = 6{,}75$

4. En solution :




Nous avons donc une solution de complexe FeF^{2+}.
Donc $pFe^{3+} = pF^- = 0{,}5 \cdot pKc - 0{,}5 \log (0{,}1) = 3{,}25$

5. Le complexe $Cu(CN)_4^{2-}$ ($pK_c = 30$) est beaucoup plus stable que le complexe $Pb(CN)_4^{2-}$.

$$[MgYNa_2] = \frac{0{,}02 \cdot 50}{100} = 0{,}01\ M$$

$$\rightarrow pY^{4-} = \frac{1}{2} \cdot 8{,}6 - \frac{1}{2} \cdot \log(0{,}01) = 5{,}3$$

16.

	M	+	L	ML
État initial	0,01		0,01	0
À l'équilibre	10^{-4}		$[0{,}01 - (0{,}01 - 10^{-4})] = 10^{-4}$	$(0{,}01 - 10^{-4}) \cong 10^{-2}$

$$\text{D'où } K_c = \frac{([M] \cdot [L])}{[ML]} = \frac{(10^{-4} \cdot 10^{-4})}{10^{-2}} = 10^{-6}$$

$\rightarrow pK_c = 6$

17.

	N	L	ML
État initial	0,01	0,11	0
À l'équilibre	10^{-4}	$[0{,}11 - (0{,}01 - 10^{-4})] \cong 0{,}1$	$(0{,}01 - 10^{-4}) \cong 0{,}01$

$$\text{D'où } K_c = \frac{([N] \cdot [L])}{[ML]} = \frac{(10^{-4} \cdot 0{,}1)}{10^{-2}} = 10^{-3}$$

$\rightarrow pK_c = 3$

18. C'est le complexe le plus stable – c'est-à-dire celui qui a le pK_c le plus élevé – qui se forme en premier. Y^{4-} va donc réagir en premier avec Hg^{2+}.

	Hg^{2+}	Y^{4-}	HgY^{2-}
Nombre de moles initiales	$5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	0
Nombre de moles à l'équilibre	$5 \cdot 10^{-3}$	$(2{,}5 \cdot 10^{-3} - \varepsilon) \cong 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$(2{,}5 \cdot 10^{-3} - \varepsilon) \cong 2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Concentration	$(2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{3})/150$	$[Y^{4-}]$	$(2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{3})/150$

Puisque $[Hg^{2+}] = [HgY^{2-}]$

$$\rightarrow pY^{4-} = pK_{c2} + \log\left(\frac{[Hg^{2+}]}{[HgY^{2-}]}\right) = pK_{c2} = 21{,}9$$

19. C'est le complexe $Ag(S_2O_3)$ qui se forme en premier puisque c'est lui qui a le pK_c le plus élevé :

	Ag^+	$S_2O_3^{2-}$	$AgS_2O_3^-$
Nombre de moles initiales	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0
Nombre de moles à l'équilibre	ε	ε	$5 \cdot 10^{-4}$

La solution à l'équilibre ne contient donc que le complexe $AgS_2O_3^-$.
Ce complexe étant un ampholyte

$$pS_2O_3^{2-} = \frac{1}{2}(pk_{c1} + pK_{c2}) = 6{,}75$$

20.

	Ca^{2+}	Y^{4-}	CaY^{2-}
Nombre de moles initiales	0,1	0,1	0
Nombre de moles à l'équilibre	ε	ε	$0{,}1 - \varepsilon \cong 0{,}1$

$$K_c = \frac{([Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}])}{[CaY^{4-}]} = (\varepsilon)^2 10^{-10{,}7}$$

$$\rightarrow [Ca^{2+}] = \varepsilon = (10^{-10{,}7})^{(1/2)} = 10^{-5{,}85}$$

D'où $pCa^{2+} = 5{,}85$

Autre solution

$$pCa^{2+} = \frac{1}{2}\ pKc - \frac{1}{2}\ \log[CaY^{2-}] = 5{,}85$$

Série 2

21. $pBa^{2+} = 2$
22. $v = 9{,}31$ mL
23. $pBa^{2+} = 1{,}88$
24. $pSCN^- = 2{,}00$; $pFe^{3+} = 3{,}70$
25. $pK_c = 6$

La réaction d'oxydo-réduction – Chapitre 4

Série 1

1.

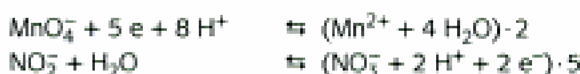


$$MnO_4^- + 5\,e + 8\,H^+ \leftrightarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$
$$Fe^{2+} \rightarrow (Fe^{3+} + 1\,e^-) \cdot 5$$



$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \leftrightarrows Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

2.



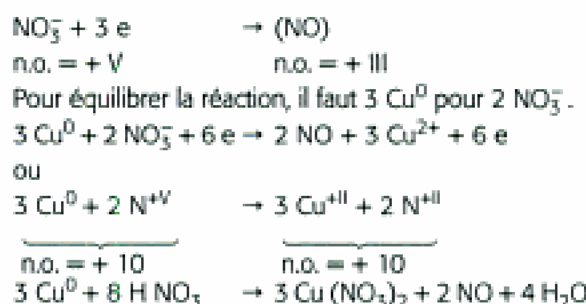
$$MnO_4^- + 5\,e + 8\,H^+ \leftrightarrows (Mn^{2+} + 4\,H_2O) \cdot 2$$
$$NO_2^- + H_2O \leftrightarrows (NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^-) \cdot 5$$



$$2\,MnO_4^- + 6\,H^+ + 5\,NO_2^- \leftrightarrows 2\,Mn^{2+} + 3\,H_2O + 5\,NO_3^-$$

3. MnO_2 : n.o. (O) = – II
charge de $MnO_2 = 0$
n.o. (Mn) = + IV
Même raisonnement pour :
CrO_4^{2-} n.o. (Cr) + 4 (– II) = – 2 n.o. (Cr) = + VI
MnO_4^- n.o. (Mn) + 4 (– II) = – 1 n.o. (Mn) = + VII
$Cr_2O_7^{2-}$ n.o. (Cr) + 7 (– II) = – 2 n.o. (Cr) = VI

4. $Cu^0 + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + NO$
$Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e$
n.o. = 0 n.o. = + II


$NO_3^- + 3\,e \rightarrow (NO)$
n.o. = + V   n.o. = + III
Pour équilibrer la réaction, il faut 3 Cu^0 pour 2 NO_3^-.
$3\,Cu^0 + 2\,NO_3^- + 6\,e \rightarrow 2\,NO + 3\,Cu^{2+} + 6\,e$
ou
$\underbrace{3\,Cu^0 + 2\,N^{+V}}_{n.o. = +10} \rightarrow \underbrace{3\,Cu^{+II} + 2\,N^{+II}}_{n.o. = +10}$
$3\,Cu^0 + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$

5. $E = E^0 + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

a) E = 0,771 V
b) E = 0,651 V

6. $E = E^0 + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{[Pb^{2+}]}{Pb^0}$ ← 10^{-2} M ← 1

$E = E^0 + \frac{0{,}06}{2}\log[Pb^{2+}]$

$E^0 = E - \frac{0{,}06}{2}\log[Pb^{2+}]$

$E^0 = -0{,}19 - 0{,}03(-2) = -0{,}13$ V

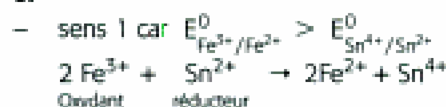
7. $E = E^0 + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$

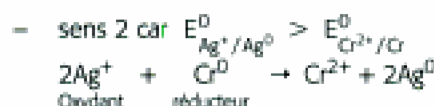
$0{,}13 = 0{,}13 + 0{,}03\log\frac{20\cdot 0{,}05/20+x}{x\cdot 0{,}1/20+x}$

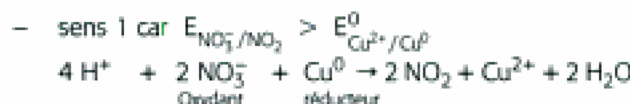
$0{,}13 = 0{,}13 + 0{,}03\log\frac{1}{x\cdot 0{,}1}$

x = 10 mL

8.


– sens 1 car $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$
$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$
Oxydant   réducteur


– sens 2 car $E^0_{Ag^+/Ag^0} > E^0_{Cr^{2+}/Cr}$
$2Ag^+ + Cr^0 \rightarrow Cr^{2+} + 2Ag^0$
Oxydant   réducteur


– sens 1 car $E_{NO_3^-/NO_2} > E^0_{Cu^{2+}/Cu^0}$
$4\,H^+ + 2\,NO_3^- + Cu^0 \rightarrow 2\,NO_2 + Cu^{2+} + 2\,H_2O$
Oxydant   réducteur

9. Le couple Cu^{2+}/Cu^0 ($E'^0 = +0{,}34$ V) est oxydant vis-à-vis de celui du cadmium ($E^0 = -0{,}40$ V).

$Cu^{2+} + Cd^0 \rightarrow Cd^{2+} + Cu^0$
La lame de cadmium sera recouverte d'une couche de cuivre.
Dans le cas inverse, il ne se passe rien, le cadmium étant déjà sous sa forme oxydée.


10. $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \leftrightarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$

$E = E^0 + \frac{0{,}06}{5}\log\left(\frac{[H^+]^8\cdot[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}\right)$

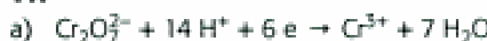
$= E^0 - 8\cdot\frac{0{,}06}{5}\,pH + \log\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$

$[MnO_4^-] = 50\cdot\frac{0{,}03}{150} = 0{,}01$

$[Mn^{2+}] = 100\cdot\frac{0{,}015}{150} = 0{,}01$

d'où $E = E^0 - 0{,}096\,pH = 1{,}5 - 0{,}096\cdot 5 = 1{,}02$ V

11.


a) $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e \rightarrow Cr^{3+} + 7\,H_2O$

$E = E^0 + \frac{0{,}06}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]\cdot[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]}$

$E = E^0 + 0{,}01\log[H^+]^{14} + 0{,}01\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]}$

$E'^0 = 1{,}33 - 0{,}14$ pH

b) E'^0 à pH 7 = 0,35 V
E'^0 à pH 4 = 0,77 V
E'^0 à pH 1 = 1,33 V
Plus le pH augmente, plus le potentiel apparent diminue, plus le pouvoir oxydant du dichromate diminue.

12. Si la solution est acide, il y a apparition d'une coloration brune (extractible par le chloroforme qui se colore en violet) due à l'iode.

$2\,IO_3^- + 10\,e^- + 12\,H^+ \rightarrow I_2 + 6\,H_2O$

$E = E'^0 + \frac{0{,}06}{10}\log\frac{[IO_3^-]^2\cdot[H^+]^{12}}{[I_2]}$

$E'^0 = E^0 - 0{,}072$ pH
$E'^0 = 1{,}19 - 0{,}072$ pH
Plus le pH est faible, plus le pouvoir oxydant est fort.

13.
– à pH = 0, $E^0 = E'^0 = 1{,}61$ V
– à pH = 4, $E'^0 = 0{,}93$ V
– à pH = 8, $E'^0 = 0{,}32$ V

a) Le dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+} est possible tant que $E'^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ en fonction du pH est supérieur (au minimum de 0,30 V) à 0,77 V (soit = 1,07 V). Le pH où les deux couples ont le même E'^0 est donné par :
0,77 = 1,871 – 0,236 pH ⇒ pH = 4,66
À ce pH, il y a égalité entre les deux potentiels ; il ne peut donc pas y avoir O.R.
Pour qu'il y ait un écart de potentiel de 0,30 V :
1,07 = 1,871 – 0,236 pH ⇒ pH ≈ 3,40

b) $Fe(OH)_3$ commençant à précipiter à pH = 2, le dosage ne pourra pas être effectué au-dessus de ce pH de 2.


14. $2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \leftrightarrows Hg_2^{2+}$



$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightarrow HgY^{2-} \quad K_s = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{21,8}$$



$$2\,HgY^{2-} + 2\,e \leftrightarrows Hg_2^{2+} + 2\,Y^{4-}$$

$$\rightarrow E = E'^0 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[HgY^{2-}]}{[Hg_2^{2+}][Y^{4-}]}$$

$$[HgY^{2-}] = K_s\,[Hg^{2+}][Y^{4-}]$$

$$E = E'^0 + 0,03\log K_S^2 + 0,03\log\frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}$$

15.

a)

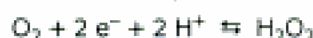
MnO_4^-	n.o = – II
O_2	n.o = 0
H_2O_2	n.o = – I
H_2O	n.o = – II



b) $MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ \leftrightarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$

$$E_1^{\prime 0} = E^0_1 + \frac{0,06}{n}\log[H^+]^8$$

$$= E_1^0 - \frac{0,06}{5}\cdot 8\,pH = 1,50 - 0,096\,pH$$



$O_2 + 2\,e^- + 2\,H^+ \leftrightarrows H_2O_2$

$E_2^{\prime 0} = 0,68 - 0,06\,pH$



$H_2O_2 + 2\,e^- + 2\,H^+ \leftrightarrows 2H_2O$

$E_3^{\prime 0} = 1,77 - 0,06\,pH$



c) $5\,H_2O_2 + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2\nearrow + 8\,H_2O$

d)

Nombre équivalents engagés par		Nombre équivalents engagés par
10 mL H_2O_2 de molarité t	=	10 mL $KMnO_4$ 0,02 M
$10\cdot t\cdot 10^{-3}\cdot 2$	=	$5,2\cdot 0,02\cdot 10^{-3}\cdot 5$

D'où $t = 2,6\cdot 10^{-2}M$

16.



a) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$

$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$



$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$



b) 0,24 g dans 500 mL = 0,48 g dans 1 litre

$$\Rightarrow \frac{0,48}{152} = 0,00316\text{ M}$$



c) 10 mL de Ce^{IV} 0,01 M + 5 mL de solution Fe^{2+} 0,00316 M

$$E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,06\log\frac{|Ce^{4+}|}{|Ce^{3+}|}$$

À $10\cdot 0,01 - 5\cdot 0,00316 = 0,0842$

À $5\cdot 0,00316 = 0,0158$

$$= 1,61 + 0,06\log\frac{0,0842}{0,0158}$$

$$E = 1,61 + 0,06\log 5,33 = 1,65$$



d) Au point d'équivalence :

$$E_{eq} = \frac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1,61 + 0,77}{2} = 1,19\text{ v}$$

e) Soit x le nombre de mL de solution ferreuse à verser. au point équivalent :

Nombre d'équivalents de Ce^{4+}		Nombre d'équivalents de Fe^{2+}
$5\cdot 0,01\cdot 10^{-3}\cdot 1$	=	$x\cdot 0,00316\cdot 10^{-3}\cdot 1$

$$X = \frac{5\cdot 0,01}{0,00316} = 15,8\text{ mL}$$

17.



a) $Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \leftrightarrows 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$

(1 mole $Cr_2O_7^{2-}$ engage 6 équivalents)



$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + 4\,H^+ + 4\,e^-$

(1 mole C_2H_5OH engage 4 équivalents)



$Fe^{3+} + 1\,e^- \leftrightarrows Fe^{2+}$

(1 mole Fe^{2+} engage 1 équivalent)

0,5 mL de vin (10 mL dilué au 1/20) de molarité t en éthanol

10 mL $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M

7 mL 0,33 M en Fe^{2+}

b)

– Calcul de la molarité x en éthanol du vin :

Nombre d'équivalents Red-ox contenus dans 0,5 mL de vin		Nombre d'équivalents Red-ox contenus dans 10 mL $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M		Nombre d'équivalents Red-ox contenus dans 7 mL 0,33 M en Fe^{2+}
$0,5\cdot t\cdot 10^{-3}\cdot 4$	=	$10\cdot 0,1\cdot 10^{-3}\cdot 6$	–	$7\cdot 0,33\cdot 10^{-3}\cdot 1$
Soit 2 t	=	6	–	2,31

D'où t = 1,845 M

– Calcul de concentration en $g\cdot L^{-1}$ en éthanol du vin : comme la masse molaire de l'éthanol est de 46 $g\cdot mole^{-1}$, la concentration en grammes par litre en éthanol du vin est de $1,845\cdot 46 = 84,87\ g\cdot L^{-1}$.

– Calcul de la teneur pour cent % v/V en éthanol du vin : la masse volumique de l'éthanol étant de 0,8, cela signifie que 1 mL d'éthanol a une masse de 0,8 g. Dans 100 mL de vin, il y a $\frac{8,487}{0,8} = 10,6$ % v/v.

18.



a) $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e \leftrightarrows 2\,H_2O$

(1 mole H_2O_2 engage 2 équivalents Red-Ox)



$2\,I^- \rightarrow I_2 + e^-$



$H_2O_2 + 2I^- + 2\,H^+ \rightarrow I_2 + 2\,H_2O$



$I_2 + I^- \leftrightarrows I_3^-$



$I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$



$2\,S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$

(1 mole Thiosulfate engage 1 équivalent Red-Ox)



$2\,S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$

b)

10 mL H_2O_2 de molarité t

Excès de KI

Formation de I_2

17,8 mL de $S_2O_3^{2-}$ 0,1 M

c) 1,50 g dans 100 mL, soit 15,0 $g \cdot L^{-1}$, tout ne sera pas dissous. La solution sera saturée.
La situation d'équilibre sera identique au b) : l'excès de solide ne change rien à la situation d'équilibre puisque la solution était déjà saturée.

2. PbI_2 $Pb^{2+} + 2\ I^-$, soit s $mol \cdot L^{-1}$ la solubilité dans l'eau pure de PbI_2 ;
$[Pb^{2+}] = s$; $[I^-] = 2s$; $pK_{sp} = 9.0$; $K_{sp\ PbI_2} = 10^{-9}$
$K_{sp\ PbI_2} = [Pb^{2+}]\ [I^-]^2 = (s)\ (2s)^2 = 4s^3$;

$$s = \sqrt[3]{\left(\frac{10^{-9}}{4}\right)} = 6{,}3 \cdot 10^{-4}\ M$$

3. $K_{sp\ CaSO_4} = [Ca^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = s^2$;
$s_{CaSO_4} = 10^{-2,3}$;
$s_{CaSO_4} = 5{,}01 \cdot 10^{-3}$ M ;
$K_{spAg_2SO_4} = [Ag^+]^2\ [SO_4^{2-}] = 4s^3$;

$$s_{Ag_2SO_4} = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,8}}{4}}\ ;$$

$s_{Ag_2SO_4} = 10^{-1,8}$;
$s_{Ag_2SO_4} = 1{,}58 \cdot 10^{-2}$ M
Le sulfate d'argent est le plus soluble.

4.

a) Concentration totale en plomb :

$$[Pb]_T = \frac{100}{125} \cdot 5 \cdot 10^{-3}\ M = 4 \cdot 10^{-3}\ M$$

Concentration totale en sulfate :

$$[SO_4]_T = \frac{25}{125} \cdot 10^{-2}\ M = 2 \cdot 10^{-3}\ M$$

– si tout Pb était en solution sous forme d'ions Pb^{2+} ;
$[Pb^{2+}] = 4 \cdot 10^{-3}$ M
– si tout SO_4 était en solution sous forme d'ions SO_4^{2-} ; $[SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M
On néglige l'influence de la force ionique
$[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 8 \cdot 10^{-6}$, valeur supérieure au K_{spPbSO_4} $(2 \cdot 10^{-8})$; cette situation est impossible ;
$PbSO_4$ précipite ; il y a équilibre solide/solution :
$[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$
$[Pb^{2+}] + [Pb^{2+}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= 4 \cdot 10^{-3}$ M
$[SO_4^{2-}] + [SO_4^{2-}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= 2 \cdot 10^{-3}$ M
$[Pb^{2+}]$ disparu de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= [SO_4^{2-}]$ disparu de la solution sous forme de $PbSO_4$ puisque $PbSO_4$ contient 1 Pb et 1 SO_4
$[Pb^{2+}] - [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$

$$[Pb^{2+}] - \frac{2 \cdot 10^{8}}{[Pb^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-3}\ M,$$

soit $[Pb^{2+}]^2 - 2 \cdot 10^{-3}\ [Pb^{2+}] - 2 \cdot 10^{-8} = 0$
$[Pb^{2+}] = 2{,}01 \cdot 10^{-3}$ M ; $[SO_4^{2-}] = 10^{-5}$ M

b) Concentration totale en

$$[Pb]_T = \frac{100}{150} \cdot 5 \cdot 10^{-3}\ M = 3{,}33 \cdot 10^{-3}\ M$$

Concentration totale en

$$[SO_4]_T = \frac{50}{150} \cdot 10^{-2}\ M = 3{,}33 \cdot 10^{-3}\ M$$

– si tout Pb est en solution sous forme d'ions Pb^{2+} ;
$[Pb^{2+}] = 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M
– si tout SO_4 est en solution sous forme d'ions SO_4^{2-} ;
$[SO_4^{2-}] = 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M
On néglige l'influence de la force ionique,
$[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 1{,}11 \cdot 10^{-5}$, valeur supérieure au K_{spPbSO_4} $(2 \cdot 10^{-8})$; cette situation est impossible.
$PbSO_4$ précipite ; il y a équilibre solide/solution :
$[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$
$[Pb^{2+}] + [Pb^{2+}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M
$[SO_4^{2-}] + [SO_4^{2-}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ M
$[Pb^{2+}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= [SO_4^{2-}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ puisque $PbSO_4$ contient 1 Pb et 1 SO_4 ;
$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}]$; $[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$
$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$ M

c) Concentration totale en

$$[Pb]_T = \frac{100}{175} \cdot 5 \cdot 10^{-3}\ M = 2{,}857 \cdot 10^{-3}\ M$$

Concentration totale en

$$[SO_4]_T = \frac{75}{175} \cdot 10^{-2}\ M = 4{,}286 \cdot 10^{-3}\ M$$

Si tout Pb est en solution sous forme d'ions Pb^{2+} :
$PbSO_4$ précipite ; il y a équilibre solide/solution :
$[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$
$[Pb^{2+}] + [Pb^{2+}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= 2{,}857 \cdot 10^{-3}$ M
$[SO_4^{2-}] + [SO_4^{2-}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ $= 4{,}286 \cdot 10^{-3}$ M
$[Pb^{2+}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4 = [SO_4^{2-}]_{disparu}$ de la solution sous forme de $PbSO_4$ puisque $PbSO_4$ contient 1 Pb et 1 SO_4
$[SO_4^{2-}] - [Pb^{2+}] = 1{,}43 \cdot 10^{-3}$ M ;
$[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$
$[Pb^{2+}]$ est négligeable devant $[SO_4^{2-}]$;
$[SO_4^{2-}] = 1{,}43 \cdot 10^{-3}$ M ; $[Pb^{2+}] = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ M

5. $[Pb^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M ; à 100 mL de solution, on ajoute x mL de Na_2SO_4 10^{-1} M
En toute rigueur $[Pb^{2+}]$ deviendra égal à :

$$\left(\frac{100}{100 + x}\right) 5 \cdot 10^{-2}\ M$$

Si tous les ions SO_4^{2-} sont en solution

$$[SO_4^{2-}] = \frac{10^{-1}\ x}{100 + x}\ ;\ K_{spPbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8}.$$

Pour déterminer le début de précipitation, on considère que tous les ions sont en solution et que le produit de solubilité est juste atteint.

$$\left(\left(\frac{100}{100+x}\right)5\cdot10^{-2}\right)\left(\frac{10^{-1}\,x}{100+x}\right)=2\cdot10^{-8}, \text{ soit}$$

$$\frac{5\times10^{-3}}{(100+x)^2}=2\cdot10^{-8}$$; on résout en x^2.

On peut aussi réaliser que le produit susceptible de se former, étant très peu soluble $x \lll 100$ mL, on peut négliger la variation de volume. $5\cdot10^{-3}\,x = 2\cdot10^{-4}$; $x = 0{,}04$ mL (40 µL), volume effectivement négligeable devant 100 mL.

6. La quantité d'ions Pb^{2+} présents initialement est de 5 mmol. Soit x mL, le volume de solution de Na_2SO_4 0,50 M introduit. La quantité de SO_4 introduite est = 0,50 x mmol.
Pour obtenir la fin de précipitation, il faut que la quantité de Pb^{2+} restant en solution soit inférieure à $5\cdot10^{-3}$ mmol. ; il faut donc une concentration en

$$[Pb^{2+}] < \frac{5\cdot10^{3}}{(100+x)}.$$

Puisque $PbSO_4\downarrow$ est en équilibre avec la solution, le K_{sp} est respecté ; $[Pb^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 2\cdot10^{-8}$;

$$[SO_4^{2-}] > \frac{2\cdot10^{-8}\,(100+x)}{5\cdot10^{-3}} ;$$

$[SO_4^{2-}] > 4\cdot10^{-6}\,(100+x)$.
Les ions SO_4^{2-} introduits se retrouvent sous la forme : $PbSO_4\downarrow$ ou (SO_4^{2-}), la quantité de $PbSO_4\downarrow$ formée ~ 5 mmol. La quantité totale de $SO_4^{2-} = 0{,}50$ x.
$0{,}50\,x > 5 + 4\cdot10^{-6}\,(100+x)^2$;
$0 > 4\cdot10^{-6}\,x^2 - 0{,}50\,x + 5{,}04$;
$x > 10{,}08$ mL et $x < 1{,}25\cdot10^{5}$ mL (125 L) ? La réponse est obligatoirement $x > 10{,}08$ mL, volume minimal bien sûr
À quoi correspond la valeur $x < 1{,}25\cdot10^{5}$ mL, valeur mathématiquement exacte ? Elle correspond à la redissolution du précipité si on continuait à ajouter la solution de Na_2SO_4.

Question subsidiaire : quelle est la situation d'équilibre si on mélange 100 mL de solution de $Pb(NO_3)_2$ $5\cdot10^{-2}$ M et 10 mL Na_2SO_4 0,50 M ? Quelle est la quantité d'ions Pb^{2+} restant en solution ?
$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{2\cdot10^{-8}}\cdot10^{-8} = 1{,}414\cdot10^{-4}$ M ;
quantité d'ions restant en solution :

$110 \times 1{,}414\cdot10^{-4} = 15{,}55$ micromol. Le $\frac{1}{1\,000}$ de la quantité initiale est de 5 micromol. Il faut donc, en effet un volume un peu supérieur à 10 mL pour obtenir la « fin de précipitation ».

7.

a) 
$BaSO_4\downarrow \rightleftarrows Ba^{2+} + SO_4^{2-}$
La solution aqueuse saturée est telle que $[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 10^{-9,7}$ (les γ sont égaux à 1, la solution est très peu concentrée).
$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{10^{-9,7}} = 10^{-4,85} = 1{,}41\cdot10^{-5}$M

b) 
Na_2SO_4 est un électrolyte fort $\rightarrow$ 2 Na^{+} + SO_4^{2-}

$$[SO_4^{2-}]_{ajoutée} = \frac{5\text{ mmol}}{100\text{ mL}} = 0{,}05\text{ M},$$ entraîne un recul de solubilité.
La concentration $[Ba^{2+}]$ de la solution sera inférieure à $1{,}41\cdot10^{-5}$ M (solubilité dans l'eau pure)
$[SO_4^{2-}]_{\text{provenant de la dissolution}} < 1{,}41\cdot10^{-5}$ M sera négligeable devant 0,05 M.

b_1) Si on néglige l'influence de la force ionique,

$$[Ba^{2+}] = \frac{Ks}{[SO_4^{2-}]} = \frac{10^{-9,7}}{0{,}05} = 10^{-8,4}\ ;\ pBa^{2+} = 8{,}4$$

b_2) Si on tient compte de l'influence de la force ionique,
$K_{spBaSO4} = \gamma_{Ba}^{2+}\,\gamma_{SO_4}^{2-}\,[Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$

$$I = \frac{1}{2}\,(0{,}1 + 2^2 \times 0{,}05) = 0{,}15\text{ M}\ ;\ \gamma_{Ba}^{2+} = \gamma_{SO_4}^{2-}\ ;$$

$$\log\ \gamma_{Ba}^{2+} = \left[\frac{\left(-0{,}5\cdot2^2\sqrt{0{,}15}\right)}{\left(1+\sqrt{0{,}15}\right)}\right]$$

$$\log\ \gamma_{Ba}^{2+} = -0{,}558\ ;\ \gamma_{Ba}^{2+} = \gamma_{SO_4}^{2-} = 0{,}276$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{10^{-9,7}}{\left(0{,}276^2\cdot0{,}05\right)} = 10^{-7,28}\ ;\ pBa^{2+} = 7{,}28$$

8. $[Cl^-]_0 = 5\ 10^{-3}$ M ; $[Ag^+]_0 = 7{,}5\cdot10^{-3}$ M ;
$K_{spAgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}8\cdot10^{-10}$; AgCl↓ précipite.
Ions en solution : Na^+, Cl^-, Ag^+, NO_3^- ;
$\Sigma_{Ag} = [AgCl\downarrow] + [Ag^+] = 0{,}75\cdot10^{-2}$ M.
$\Sigma_{Cl} = [AgCl\downarrow] + [Cl^-] = 0{,}5\cdot10^{-2}$ M ;
$[Ag^+] - [Cl^-] = 0{,}25\cdot10^{-2}$ M ;
Ag^+ est en grand excès par rapport à Cl^- ; $[Cl^-]$ est négligeable devant $[Ag^+]$;
$[Ag^+] = 0{,}25\cdot10^{-2}$ M ;
$K_{spAgCl} = 0{,}25\cdot10^{-2} \times [Cl^-]$;
$[Cl^-] = 7{,}2\cdot10^{-8}$ mol·L^{-1}.
Le volume du mélange est de 40 mL.
La quantité de Cl^- restant en solution = $40 \times 7{,}2\cdot10^{-8} = 2{,}88\cdot10^{-6}$ mmol. Cette quantité de Cl^- restant en solution constitue l'erreur du dosage, puisqu'elle échappe à la pesée. La quantité initiale de Cl^- est $20\cdot10^{-2}$ mmol. ;

$$\text{l'erreur relative} = \frac{2{,}88\cdot10^{-6}}{20\cdot10^{-2}} = 0{,}14\cdot10^{-4},$$

soit 0,0014 %.

La gravimétrie des composés peu solubles est bien une méthode d'analyse dans laquelle l'erreur est négligeable. L'erreur aurait été encore plus faible si le réactif de précipitation avait été plus concentré.

9. L'erreur en gravimétrie est constituée par les ions Sr^{2+} restant en solution, on exige de laisser en solution moins de 0,1 millième de la quantité initiale.
Quantité initiale des ions Sr^{2+} = 4 mmol. ; on veut donc que la quantité d'ions Sr^{2+} restant en solution soit inférieure à $4 \cdot 10^{-4}$ mmol. Le volume de la solution est de 50 + 25 = 75 mL

Il faut que $[Sr^{2+}] < \dfrac{4 \cdot 10^{-4}}{75}$ soit

$[Sr^{2+}] < 5{,}33 \cdot 10^{-6}$ M. $SrSO_4 \downarrow$ est en équilibre avec ses ions ; $[Sr^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 10^{-6,42}$;

$[SO_4^{2-}] > \dfrac{10^{-6,42}}{5{,}33 \cdot 10^{-6}}$; $[SO_4^{2-}] > 7{,}13 \cdot 10^{-2}$ M.

Si x est la molarité de la solution d'ions SO_4^{2-}, la quantité totale d'ions à introduire 25 x mmol. se retrouve sous forme du précipité $SrSO_4 \downarrow$: 4 mmol. et de l'excès nécessaire ($75 \cdot 7{,}13 \cdot 10^{-2} = 5{,}35$ mmol.) pour avoir le recul de solubilité suffisant afin de répondre à l'exigence de la gravimétrie.
25 x > 4 + 5,35 = 9,35 mmol. x > 0,374 M.

10. $PbSO_4 \downarrow \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$
Na^+ et NO_3^- sont deux ions ne donnant aucune réaction ni avec Pb^{2+}, ni avec SO_4^{2-}.
Leur influence sur la solubilité de $PbSO_4$ ne peut être liée qu'à la force ionique qu'ils engendrent. La force

ionique $I = \dfrac{1}{2}\,(C_{Na^+} Z^2_{Na^+} + C_{NO_3^-} Z^2_{NO_3^-})$.

$C_{Na^+} = C_{NO_3^-} = 10^{-2}$; $Z_{Na^+} = Z_{NO_3^-} = 1)$;
$I = 10^{-2}$, Pb^{2+} et SO_4^{2-} sont tous deux divalents, leurs coefficients d'activité sont égaux $\gamma_{Pb}^{2+} = \gamma_{SO_4}^{2-}$;
$\log\ \gamma_{Pb}^{2+} = -0{,}5 \cdot 2^2\ \sqrt{10^{-2}} = -0{,}2\ \ \gamma_{Pb}^{2+} = 0{,}631$.
Soit s' la solubilité de $PbSO_4$; $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s'$.
$K_{spPbSO_4} = 10^{-7,7} = 0{,}631^2 \cdot s'^2$;

$s' = \sqrt{\dfrac{10^{-7,7}}{0{,}631^2}} = 10^{-3,65}$; $s' = 2{,}24 \cdot 10^{-4}$ M

Remarque : dans l'eau pure, la solubilité de $PbSO_4$ est $s = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$ M
La force ionique favorise la dissolution de façon modérée.

11.

a) Soit s la solubilité dans l'eau pure de Ca_3X_2
Ca^{2+} ne subit aucune réaction secondaire
$[Ca^{2+}] = 3$ s
X^- ne possède pas de caractère basique $[X^-] = 2$ s
$K_{sp}Ca_3X_2 = 10^{-28,7} = (3\ s)^3\ (2\ s)^2 = 108\ s^5$, s $= 7{,}13\ 10^{-7}$ M

b) X^{3-} est une base de $K_b = 10^{-1,68}$: base relativement forte dont la basicité va s'exprimer et ce d'autant plus qu'il s'agit d'un sel peu soluble donc conduisant à une solution peu concentrée. $X^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HX^{2-} + OH^-$, avec $[HX^{2-}] = [OH^-]$.
Soit $10^{-1,68} = [HX^{2-}]^2 / [X^{3-}]$;
$[X^{3-}] = 10^{+1,68}\ [HX^{2-}]^2$
Si s est la solubilité dans l'eau pure de Ca_3X_2, attention, il faudra malgré tout écrire que
$[X^{3-}] + [HX^{2-}] = 2$ s ; $[Ca^{2+}] = 3$ s.
X^{3-} est une base relativement forte ; la solution est très diluée puisqu'il s'agit de la dissolution d'un composé peu soluble ; on peut poser comme hypothèse que presque tout X^{3-} est protoné, donc que $[HX^{2-}]$ est – = 2 s.
$[X^{3-}] = 10^{+1,68}\ [HX^{2-}]^2$;
$[X^{3-}] = 10^{+1,68}\ (2\ s)^2 = 10^{+2,28}\ s^2$
$0^{-28,7} = [Ca^{2+}]^3\ [X^{3-}]^2$
$= 27\ s^3 \cdot 10^{+4,56}\ s^4 = 10^{+5,99}\ s^7$; $s = 1{,}10 \cdot 10^{-5}$ M
Vérification : si $[HX^{2-}] = 2{,}20 \cdot 10^{-5}$ M ;
$[X^{3-}] = 10^{+1,68}\ (2{,}20 \cdot 10^{-5})^2 = 10^{-7,63}$ M
($2{,}34 \cdot 10^{-8}$ M) effectivement négligeable devant $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ M.
L'hypothèse est vérifiée $[Ca^{2+}]^3\ [X^{3-}]^2 =$
$[3{,}30 \cdot 10^{-5}]^3 \cdot [2{,}34 \cdot 10^{-8}]^2 = 1{,}97 \cdot 10^{-29}$

12. 200 mg d'oxalate de calcium $CaC_2O_4 = \dfrac{200}{128{,}1}$
= 1,56 mmol. dans 750 mL d'eau distillée. On veut

que la concentration soit de $\dfrac{1{,}56}{750} = 2{,}08 \cdot 10^{-3}$ M.

À la dissolution $CaC_2O_4 \downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ pouvant se protoner en $HC_2O_4^-$ et en $H_2C_2O_4$. En fonction du milieu, on aura : $[Ca^{2+}] = 2{,}08 \cdot 10^{-3}$ M.
$\Sigma[C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$
$= 2{,}08 \cdot 10^{-3}$ M
$[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}]$
$(1 + 10^{4,21}\ [H_3O^+] + 10^{5,46}\ [H_3O^+]^2)$
À la limite de dissolution
$[Ca^{2+}]\ [C_2O_4^{2-}] = K_{spCaC_2O_4} = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$ (on néglige l'influence de la force ionique).

$$2{,}6 \cdot 10^{-9} = \frac{(2{,}08 \cdot 10^{-3})^2}{(1 + 10^{4,21}\ [H_3O^+] + 10^{5,46}\ [H_3O^+]^2)}$$

au-delà de la quantité minimale

$$2{,}6 \cdot 10^{-9} > \frac{(2{,}08 \cdot 10^{-3})^2}{(1 + 10^{4,21}\ [H_3O^+] + 10^{5,46}\ [H_3O^+]^2)}$$

Pour dissoudre les 200 mg d'oxalate de calcium il faut donc que :
$(1 + 10^{4,21}\ [H_3O^+] + 10^{5,46}\ [H_3O^+]^2) \geq 1{,}66 \cdot 10^3$;
c'est-à-dire $[H_3O^+] \geq 5{,}25 \cdot 10^{-2}$ M

$[C_2O_4^{2-}] = \dfrac{2,6 \cdot 10^{-9}}{2,08 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-6}$ M

$[HC_2O_4^-] = [C_2O_4^{2-}]\ (10^{4,21}\ [H_3O^+]) = 1,06 \cdot 10^{-3}$ M

$[H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}]\ (10^{5,46}\ [H_3O^+]^2)$

$= 9,94 \cdot 10^{-4}$ M

$[H_3O^+]_{totale} = [H_3O^+] + [HC_2O_4^-] + 2\ [H_2C_2O_4]$

$= 5,25 \cdot 10^{-2} + 1,06 \cdot 10^{-3} + 2 \times 9,94 \cdot 10^{-4}$

$= 5,56 \cdot 10^{-2}$ M

Le volume de la solution est de 750 mL , la quantité de H_3O^+ à apporter est de 41,7 mmol.

Remarquez bien : il faut 41,7 mmol. de H_3O^+ pour 1,56 mmol. de CaC_2O_4.

13.

a) 500 mg de CH_3COOAg = 3,0 mmol. On veut les dissoudre dans 50 mL d'eau. On veut que la concentration $[CH_3COOAg]$ totale $= 6,0 \cdot 10^{-2}$ M.

$K_{sp} = [Ag^+]\ [CH_3COO^-]$, la solubilité dans l'eau pure est telle que $K_{sp} = s^2$, $s = \sqrt{10^{-2,7}}$.

$s = 10^{-1,35} = 4,47 \cdot 10^{-2}$ M ; il faut, en effet, adjoindre une réaction secondaire permettant la dissolution. Si on ajoute des ions OH^-, la dissolution sera due à la formation de AgOH ↓ aux détriments de Ag^+. On veut que $[Ag^+] + [AgOH \downarrow] = 6,0 \cdot 10^{-2}$ M ;

Avec $[CH_3COO^-] = 6,0 \cdot 10^{-2}$ M, la quantité minimale d'ions à introduire correspond au moment où tous les ions CH_3COO^- étant en solution, K_{sp} est juste atteint, c'est-à-dire où

$$[Ag^+] = \frac{10^{-2,7}}{6,0 \cdot 10^{-2}} = 3,325 \cdot 10^{-2}\ M.$$

De ce fait les ions Ag^+ disparus de la solution sont tels que $[AgOH] = (6 - 3,325) \cdot 10^{-2} = 2,675 \cdot 10^{-2}$ M

AgOH ↓ formé est en équilibre avec ses ions de la solution, tel que $[Ag^+]\ [OH^-] = 10^{-7,7}$;

$$[OH^-] = \frac{10^{-7,7}}{3,325 \cdot 10^{-2}} = 6,0 \cdot 10^{-7}\ M.$$

$[OH^-]$ total $= [AgOH \downarrow] + [OH^-] = 2,68 \cdot 10^{-2}$ M

La quantité d'ions OH^- à introduire =

$50 \cdot 2,68 \cdot 10^{-2} = 1,34$ mmol.

b) Il serait également possible d'ajouter des protons pour obtenir la dissolution car, par protonation, CH_3COO^- disparaît de la solution pour former CH_3COOH. Dans ce cas, on cherche $[Ag^+] = 6,0 \cdot 10^{-2}$ M ;

$[CH_3COO^-] + [CH_3COOH] = 6,0 \cdot 10^{-2}$ M avec

$[Ag^+]\ [CH_3COO^-] = 10^{-2,7}$,

$$[CH_3COO^-] = \frac{10^{-2,7}}{6,0 \cdot 10^{-2}} = 3,325 \cdot 10^{-2}\ M$$

$[CH_3COOH] = 2,675 \cdot 10^{-2}$ M ;

$[H_3O^+] = 10^{-4,75} \cdot 2,675 \cdot 10^{-2}$:

$3,325 \cdot 10^{-2} = 1,43 \cdot 10^{-5}$ M

$[H_3O^+]$ total $= [H_3O^+] + [CH_3COOH] = 1,43 \cdot 10^{-5}$

$+ 2,675 \cdot 10^{-2} = 2,68 \cdot 10^{-2}$ M

La quantité de protons à apporter est de

$50 \cdot 2,68 \cdot 10^{-2} = 1,34$ mmol.

Remarque : attention, pas de conclusion hâtive : si l'anion du sel d'argent peu soluble avait appartenu à un couple dont le pK_a était nettement plus petit (acide plus fort), la quantité de protons dans la solution à l'équilibre n'aurait plus été négligeable devant $[CH_3COOH]$ et la quantité de protons à apporter aurait été nettement plus grande, donc différente de la quantité de OH^- montrée au 1.

14.

a) 303,3 mg de $PbSO_4$ = 1,0 mmol.

On veut $[Pb] = [SO_4] = 10^{-2}$ M (solubilité dans l'eau pure : $1,41 \cdot 10^{-4}$ M) ; il faut donc adjoindre un réactif créant une réaction secondaire de solubilisation.

Ce sera le cas de l'addition d'un ligand L,



$Pb^{2+} + L^{4-} \rightleftarrows PbL^{2-}$

Aucune réaction ne se produit aux dépends de SO_4^{2-} ;

$[SO_4^{2-}] = 10^{-2}$ M.

En revanche $[Pb^{2+}] + [PbL^{2-}] = 10^{-2}$ M avec

$[L] + [PbL^{2-}] = x$

À la limite de dissolution $[Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 10^{-7,7}$, il faut donc que $[Pb^{2+}] \leq 10^{-5,7}$

$[PbL^{2-}] = 10^{-2} - 10^{-5,7} \sim 10^{-2}$ M ;

or $10^6 = \dfrac{[PbL^{2-}]}{[L]\,[Pb^{2+}]}$; $[L] \geq 10^{-2,3}$ M

b) $[L]_{total} = [L] + [PbL^{2-}]$ doit être $\geq 10^{-2,3} + 10^{-2}$ M ;

$[L]_{total} \geq 1,50 \cdot 10^{-2}$ M.

La quantité minimale de L à introduire = 1,5 mmol. dans les 100 mL d'eau distillée.

15. Situation initiale : $[Br^-]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ M ;

$[Ag^+]_0 = 1,34 \cdot 10^{-5}$ M ; $[Cl^-]_0 = 1,34 \cdot 10^{-5}$ M.

AgBr ↓ précipite-t-il ?

$[Ag^+]_0 \cdot [Br^-]_0 = 6,7 \cdot 10^{-9} > 5,25 \cdot 10^{-13}$: oui AgBr ↓

Momentanément, des ions Ag^+ disparaissent de la solution, AgCl ↓ présent solide en excès se dissout. La concentration en $[Cl^-]$ dans la solution est le reflet de cette dissolution. Soit s', la solubilité de AgCl dans ce milieu. $[Cl^-] = s'$; $[Ag^+] + [AgBr \downarrow] = s'$

AgCl ↓ et AgBr ↓ coexistent, les deux K_{sp} doivent être respectés.

$$\left.\begin{aligned} K_{spAgBr} &= [Ag^+][Br^-] \\ K_{spAgCl} &= [Ag^+][Cl^-] \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 343\ ;$$

$[Br^-]$ est négligeable devant $[Cl^-]$

$[Na^+] = 5 \cdot 10^{-4}$ M ; $[Br^-] + [AgBr] = 5 \cdot 10^{-4}$ M

$[Cl^-] = s'$; $[Ag^+] + [AgBr \downarrow] = s'$;

$[AgBr \downarrow] = [Cl^-] - [Ag^+]$, d'où :

$[Br^-] + [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-4} + [Ag^+]$; or $[Br^-]$ est négligeable devant $[Cl^-]$

$$[Cl^-] = 5 \cdot 10^{-4} + \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]}\ ;$$

$[Cl^-] + [AgCl \downarrow] = \frac{0,3}{40}$

$[Cl^-] - [Ag^+] = \frac{0,15}{40} = 3,75 \cdot 10^{-3}$ M.

Même hypothèse : $[Cl^-] \sim 3,75 \cdot 10^{-3}$ M

$[Ag^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{3,75 \cdot 10^{-3}} = 4,8 \cdot 10^{-8}$ M ; pAg = 7,32 :

l'hypothèse est vérifiée.

c) **0,225 mmol. de Ag^+**

$[Ag^+] + [AgCl \downarrow] = \frac{0,225}{45}$;

$[Cl^-] + [AgCl \downarrow] = \frac{0,3}{45}$;

$[Cl^-] - [Ag^+] = \frac{0,075}{45} = 1,67 \cdot 10^{-3}$ M ;

hypothèse $[Ag^+]$ négligeable ? $[Cl^-] = 1,67 \cdot 10^{-3}$ M ;

$[Ag^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,67 \cdot 10^{-3}} = 1,08 \cdot 10^{-7}$ M ; l'hypothèse est vérifiée : pAg = 6,97

d) **0,285 mmol. de Ag^+**
(19 mL ; $1,5 \cdot 10^{-2}$ M) (– 5 % du point d'équivalence)

$[Ag^+] + [AgCl \downarrow] = \frac{0,285}{49}$;

$[Cl^-] + [AgCl \downarrow] = \frac{0,3}{49}$

$[Cl^-] - [Ag^+] = \frac{0,015}{49} = 3,06 \cdot 10^{-4}$ M.

Hypothèse $[Ag^+]$ négligeable ? $[Cl^-] = 3,06 \cdot 10^{-4}$ M

$[Ag^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{3,06 \cdot 10^{-4}} = 5,88 \cdot 10^{-7}$ M ; pAg = 6,23

e) **0,315 mmol. de Ag^+**
(21 mL) (+ 5 % du point d'équivalence)

$[Ag^+] - [Cl^-] = \frac{0,015}{51} = 2,94 \cdot 10^{-4}$ M ;

hypothèse : $[Cl^-]$ négligeable devant $[Ag^+]$;

$[Cl^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{2,94 \cdot 10^{-4}} = 6,12 \cdot 10^{-7}$ M ;

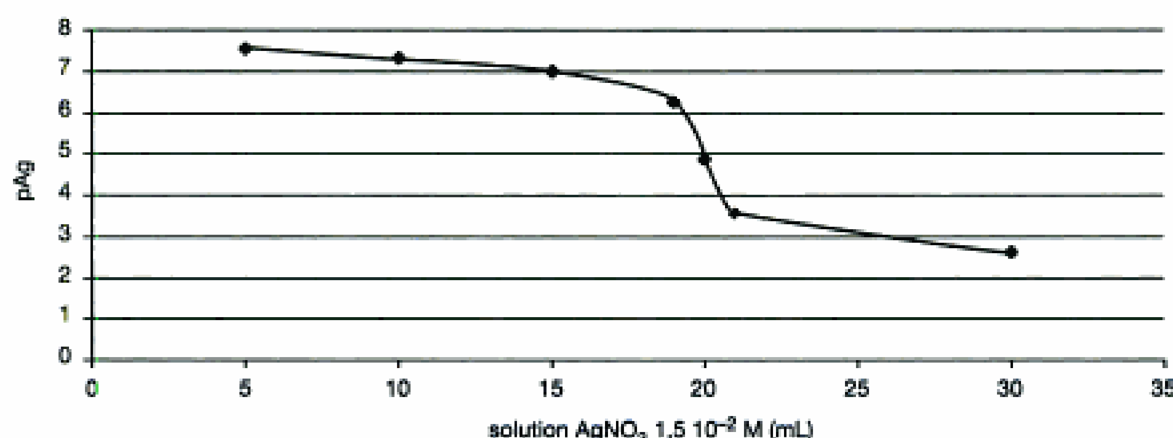
l'hypothèse est acceptable ; pAg = 3,53

f) **0,45 mmol. de Ag^+**

$[Ag^+] - [Cl^-] = \frac{0,15}{60} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M ;

l'hypothèse $[Cl^-]$ négligeable devant $[Ag^+]$ étant vérifiée en e) le sera obligatoirement ici : pAg = 2,6
Pour tracer la courbe, on peut s'aider en calculant pAg au point d'équivalence :

$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1,8 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$ M ;
pAg = 4,87



Série 2

19. $s = 5,62 \cdot 10^{-5}$ M – $K_{spAB_2} = 7,1 \cdot 1 10^{-13}$ – $K_{spAB_3} = 2,7 \cdot 1 10^{-16}$

20.

a) CaX est totalement dissocié ⇒
$[Ca^{2+}] = [X^{2-}] = 5,1 \cdot 10^{-5}$ M
CaX restant en suspension : 1,55 mmol. soit 198,81 mg

b) $K_{spCaX} = 2,6 \cdot 10^{-9}$

c) $K_{spCaX} \geqslant 6,09 \cdot 10^{-5}$

21. $[Sr^{2+}] = 6 \cdot 10^{-3}$ M ; $[Cl^-] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ M ;
$[Na^+] = 6 \cdot 10^{-3}$ M ; $[OH^-] = 6 \cdot 10^{-3}$ M

22.

a) $[Ca^{2+}] = 1,14 \cdot 10^{-4}$ M

b) $K_{spCaCO_3} = 4,06 \cdot 10^{-9}$

23. 8,14 M

24. $[Ca^{2+}] = 3,36 \cdot 10^{-4}$ M ; $[Pb^{2+}] = 4,08 \cdot 10^{-6}$ M ;
$[C_2O_4^{2-}] = 7,74 \cdot 10^{-6}$ M
$[HC_2O_4^-] = 1,25 \cdot 10^{-4}$ M ; $[H_2C_2O_4] = 2,22 \cdot 10^{-6}$ M

25. V mini = 136 mL

26.

a) 79 µmol de AX
b) oui
c) s' = 3,50 · 10^{-4} M
d) 3,50 mmol. de Z^-
e_1) $[X^-]$ = 3,50 · 10^{-4} M ; $[Y^-]$ = 3,50 · 10^{-5} M ;
$[A^+]$ = 2,85 · 10^{-4} M
e_2) $[X^-]$ = 3,88 · 10^{-4} M ; $[Y^-]$ = 3,88 · 10^{-5} M ;
$[Z^-]$ = 3,88 · 10^{-3} M ; $[A^+]$ = 2,58 10^{-4} M

27.

a) s' = $10^{-4,4}$ = 3,98 · 10^{-5} M
b) $[NH_3]_{total}$ = $[NH_3]$ + $[Ag\,NH_3^+]$ + 2 $[Ag\,(NH_3)_2^+]$
= 1 + $10^{-8,3}$ + 7,96 · 10^{-5} = ~ 1 M

28.

a) – $[Na^+]$ = 10^{-3} M ; $[NO_3^-]$ = 1,1 · 10^{-3} M ;
$[Ag^+]$ = 10^{-4} M ; $[Br^-]$ = 5,25 · 10^{-9} M
– $[Na^+]$ = 3 · 10^{-3} M ; $[NO_3^-]$ = 1,1 · 10^{-3} M ;
$[Ag^+]$ = 9,47 · 10^{-8} M ; $[Br^-]$ = 5,52 · 10^{-6} M ;
$[Cl^-]$ = 1,89 · 10^{-3} M

b) – $[Na^+]$ = 2 · 10^{-3} M ; $[NO_3^-]$ = 1,1 · 10^{-3} M ;
$[Ag^+]$ = 2 · 10^{-7} M ; $[Cl^-]$ = 9 · 10^{-4} M
– $[Na^+]$ = 3 · 10^{-3} M ; $[NO_3^-]$ = 1,1 · 10^{-3} M ;
$[Ag^+]$ = 9,47 · 10^{-8} M ; $[Br^-]$ = 5,52 · 10^{-6} M ;
$[Cl^-]$ = 1,9 · 10^{-3} M
– $[Na^+]$ = 3,5 · 10^{-3} M ; $[NO_3^-]$ = 1,1 · 10^{-3} M ;
$[Ag^+]$ = 1,31 · 10^{-9} M ; $[Br^-]$ = 4 · 10^{-4} M ;
$[Cl^-]$ = 2 · 10^{-3} M

c) $[Na^+]$ = 3 · 10^{-3} M ; $[NO_3^-]$ = 1,1 · 10^{-3} M ;
$[Ag^+]$ = 9,47 · 10^{-8} M ; $[Br^-]$ = 5,52 · 10^{-6} M ;
$[Cl^-]$ = 1,9 · 10^{-3} M

d) $[Na^+]$ = 3 · 10^{-3} M ; $[NO_3^-]$ = 0,9 · 10^{-3} M ;
$[Ag^+]$ = 5,25 · 10^{-9} M ; $[Br^-]$ = 10^{-4} M ; $[Cl^-]$
= 2 · 10^{-3} M

e) x < 3 · 10^{-3} M

f) y < 5,4 · 10^{-6} M

g) z < 0,103 M

h) w < 0,103 M

Index

A

B

C

D

E

F

I

K

L

M

401290 – (I) – (2,5) – CSB – G90° – PMS ref b1 – STDI

ELSEVIER MASSON S.A.S.
62, rue Camille-Desmoulins
92442 Issy-les-Moulineaux cedex
Dépôt légal : octobre 2006

Achevé d'imprimer sur les presses de
SNEL Gragics sa
Z.I. des Hauts-Sarts - Zone 3
Rue Fond des Fourches 21 – B-4041 Vottem (Herstal)
Tél +32 (0)4 344 65 60 - Fax +32 (0)4 286 99 61
septembre 2006 – 38911

Imprimé en Belgique

PHARMA 1

ABREGES

Chimie analytique

Chimie des solutions

M. Beljean-Leymarie, J.-P. Dubost, M. Galliot-Guilley

L'OUVRAGE

Cet ouvrage rassemble les connaissances indispensables à la compréhension des réactions en solutions qui sont les principes fondamentaux de nombreuses méthodes utilisées aussi bien dans le domaine de l'analyse pharmaceutique que dans celui de la chimie ou de la biologie.

Chaque chapitre présente l'essentiel des connaissances, illustré de nombreux exemples, de graphes et de schémas.

Après un rappel de points clés dans un premier chapitre de généralités, l'ouvrage développe en 4 grands chapitres :

- l'équilibre acido-basique ;
- les équilibres de complexation ;
- les réactions d'oxydoréduction ;
- la réaction de formation de composés peu solubles.

Chaque chapitre est suivi d'une batterie d'exercices à difficulté croissante (150 exercices au total).

LE PUBLIC

– Les étudiants en 1er cycle de pharmacie.
– Les étudiants en biologie et en médecine.

LES AUTEURS

Martine Beljean-Leymarie *est professeur de chimie analytique à l'U.F.R. des sciences pharmaceutiques de Caen.*

Jean-Pierre Dubost *est professeur de chimie analytique à l'U.F.R. des sciences pharmaceutiques et responsable du master professionnel* Méthodologies analytiques appliquées aux produits de santé *(Bordeaux).*

Martine Galliot-Guilley *est professeur de chimie analytique à la faculté de pharmacie Paris-V et chef de service du laboratoire de toxicologie biologique à l'hôpital Lariboisière (Paris).*

ISBN 2-294-01290-9

